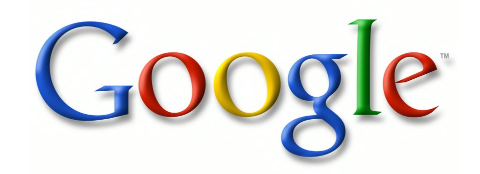
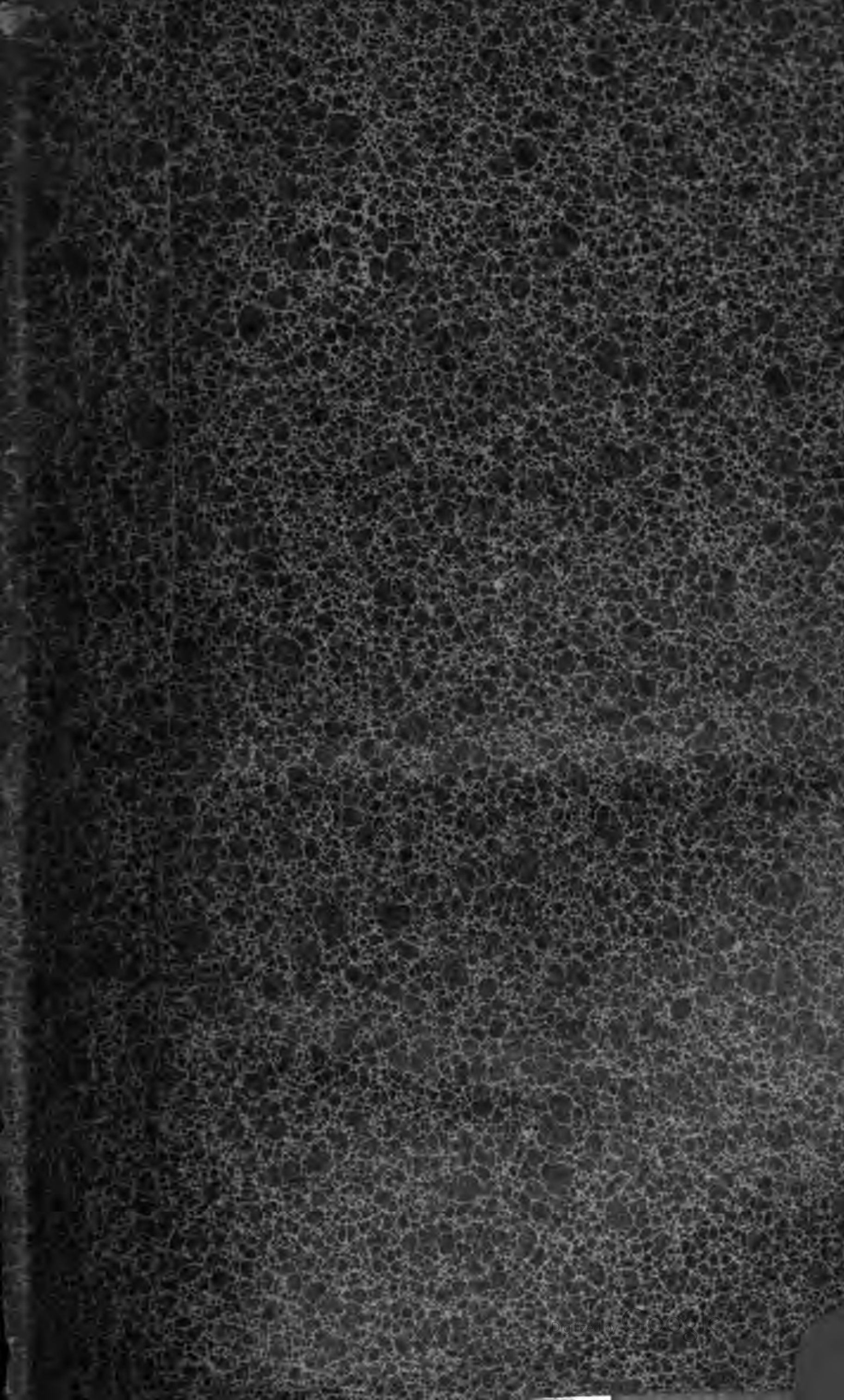





UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT
[redacted]
Digitized by Google



RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

PARIS. IMPRIMÉ PAR BÉTHUNE ET PLON.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1843

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

PAR

J. BERZELIUS,
Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

4e ANNÉE.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES-ÉDITEURS,
1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.
MÊME MAISON, CHEZ L. MICHELSEN A LEIPZIG.

1844.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOIDES ET LEURS COMBINAISONS MUTUELLES.

MÉTAUX.

SELS.

ANALYSES CHIMIQUES.

APPAREILS.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

MINÉRAUX NOUVEAUX.

MINÉRAUX NOUVEAUX NON OXYDÉS.

MINÉRAUX OXYDÉS.

MINÉRAUX ARTIFICIELS.

CHIMIE ORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-PHYSIQUES EN GÉNÉRAL.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-ORGANIQUES.

ACIDES ORGANIQUES.

BASES VÉGÉTALES.

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES.

HUILES GRASSES.

HUILES VOLATILES.

RÉSINES.

PRINCIPES COLORANTS.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX.

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

PRODUITS DE LA PUTRÉFACTION. 301

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

CHIMIE ANIMALE.

PRODUITS MORBIDES.

MATIÈRES ANIMALES.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES.

FIN DE LA TABLE.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

1843

CHIMIE INORGANIQUE.

Phénomènes physico-chimiques en général. — Volumes spécifiques. — M. *Kopp* (1) a publié une série de recherches sur les volumes spécifiques des corps; il a eu principalement en vue d'étudier l'influence de la chaleur.

Sa première observation concerne le cas où des corps qui se combinent à l'état de gaz, sans que le gaz de la combinaison occupe un volume moindre que celui des éléments, où, par conséquent, il n'y a pas de condensation tant que la forme gazeuse persiste, présentent néanmoins après le refroidissement à l'état liquide ou à l'état solide, lorsqu'on compare leurs volumes avec ceux des éléments sous la même forme et à la même température, un volume spécifique moindre que celui qui résulte de la somme des volumes spécifiques des éléments. Le résultat auquel il est arrivé est que, cette différence disparaît si l'on compare le volume de la combinaison avec celui des éléments au point d'ébullition de chacun d'eux, ou bien à un même nombre de degrés au-dessous de ce point, c'est-à-dire aux différentes températures où chacun d'eux a la même tension et où leurs gaz supportent une colonne de mercure de la même hauteur; il appelle ces températures les *températures correspondantes*.

Il cite l'exemple de l'alcool pour confirmer son opinion. Quelques chimistes supposent que l'alcool est composé de 1 at. d'éther et de 1 at. d'eau, en un mot qu'il est un hydrate de l'éther. La densité de l'alcool à l'état gazeux équivaut à la densité d'une combinaison formée de 1 vol. de gaz éther et de 1 vol. de vapeur d'eau réunis en 2 volumes. Mais si

(1) Poggendorff's Annalen der Physik, LVI, 371.

l'on compare leurs volumes spécifiques à l'état liquide, et, par exemple, à + 12°, 5, on a

Volume de l'éther	=	643. 4
Id. de l'eau	=	112. 5
Ensemble	=	755. 9

Le volume spécifique de l'alcool à + 17°, 8 n'est que 729.9; et à 12°,5 il doit être encore moindre. Si au contraire on fait cette comparaison au point d'ébullition de ces liquides, celui de l'éther étant + 35°,7, celui de l'eau 100° et celui de l'alcool 78°,4, on obtient pour les volumes de

l'éther	=	668
l'eau	=	117
Ensemble	=	785

et pour l'alcool 782, différence qu'on peut bien attribuer à l'impossibilité d'arriver à une exactitude parfaite dans ces déterminations.

Cette observation est d'une haute importance pour l'étude des volumes spécifiques des corps. Il est évident que si la force de cohésion est différente pour les différents corps et que la chaleur exerce une action en sens contraire de cette force, le résultat de l'action contraire de ces forces opposées ne peut pas être le même à des températures égales, mais qu'il faut choisir pour point de départ pour chaque corps une température telle que le résultat soit le même, c'est-à-dire celle où le corps solide passe à l'état liquide, ou bien où le corps liquide passe à l'état de gaz; dès lors, on peut supposer qu'à un même nombre de degrés au-dessous de cette température, l'action mutuelle des forces peut présenter une résistance proportionnelle entre la cohésion et la chaleur.

Cette circonstance fournit donc un contrôle important lorsqu'on veut comparer entre eux les volumes spécifiques des corps simples ou ceux des corps composés; mais il n'en résulte pas, ainsi que l'exemple ci-dessus semble le montrer, que la somme des volumes des éléments ne doive pas varier dans un corps composé. Aussi n'est-ce probablement pas ainsi que M. *Kopp* l'entend, bien que l'exemple cité plus haut tende à le faire croire.

Entrons à cette occasion dans un peu plus de détails sur ce sujet. Quand les atomes d'un même élément se réunissent pour former un corps solide ou un corps liquide, cette réunion s'effectue en vertu de la force de cohésion; mais la présence d'une quantité plus ou moins grande de chaleur change d'une manière appréciable la distance à laquelle les atomes peuvent se rapprocher par la cohésion. Il y a en outre les cas des différents états allotropiques, dans lesquels la force de cohésion exerce une influence différente sur le même élément, ainsi que nous l'avons vu pour le diamant et le graphite.

La force, au contraire, en vertu de laquelle deux corps se combinent chimiquement est d'une autre nature, et cette combinaison a lieu dans d'autres circonstances, de sorte que l'attraction des atomes différents d'un corps composé est due à une autre cause qu'à l'attraction des atomes de même nature d'un corps simple ou d'un corps composé. La chaleur n'y est pour rien, ou bien, si elle exerce quelque influence, son action n'est pas progressive, mais instantanée à une certaine température, et, consiste à ce que l'on croit, à produire ou à détruire cette opposition électrochimique entre les éléments, qui est la cause fondamentale de la combinaison. Il est donc évident que le changement de volume spécifique qui peut en résulter est entièrement indépendant de celui qui résulte d'une plus ou moins grande force de cohésion entre des atomes de même nature, et c'est réellement en cela que consiste le cas discuté par M. *Kopp*.

On conçoit facilement aussi que l'exemple de l'alcool que nous venons de rapporter ne peut pas s'appliquer au cas d'une combinaison chimique. Les opinions sont divisées sur la constitution de l'alcool. Plusieurs chimistes l'envisagent, encore à l'heure qu'il est, comme un hydrate de l'éther ; mais les preuves contraires à cette opinion sont si convaincantes que cette idée ne peut que difficilement soutenir la controverse. Je ne citerai qu'une de ces preuves : l'alcool, qui est un des corps qui ont le plus d'affinité pour l'eau, tels que la baryte, la chaux et d'autres, ne peut pas être dépouillé de cette eau et converti en éther; de plus, ce dernier se dissout dans l'eau sans se transformer en alcool. Il est donc évident que l'alcool n'est pas de l'éther plus de l'eau. On peut néanmoins expliquer facilement le résultat auquel M. *Kopp* a été conduit par ses recherches ; savoir : que le volume spécifique de l'alcool est égal au volume qui résulterait de la combinaison de volumes égaux d'eau et d'éther sans contraction ; car la condensation produite par la combinaison chimique des éléments est tellement plus grande dans l'alcool que dans l'éther, et tellement moindre dans l'eau, qu'elle occupe exactement la moyenne. Le résultat de la recherche de M. *Kopp* peut être ainsi parfaitement exact sans qu'il s'ensuive que la température ait quelque influence sur le changement qui s'opère dans le volume spécifique par la combinaison chimique des éléments.

Il a montré également que les petites différences que présentent entre eux les volumes spécifiques du chlore, du brome et de l'iode, disparaissent entièrement quand on les compare à des températures correspondantes.

Si l'on applique ces considérations aux métaux, et qu'on calcule les températures correspondantes pour un même nombre de degrés au-dessous de leurs points de fusion, on trouve que les métaux dont les volumes spécifiques, tels qu'ils avaient été déterminés jusqu'ici, se rapprochaient

les uns des autres, se rapprochent encore plus quand on les examine à des températures correspondantes. On peut donc admettre avec une certitude parfaite qu'ils sont tous égaux, et que les écarts ne peuvent provenir que de l'incertitude qui règne sur le point de fusion exact.

Il cite les exemples du fer et du cuivre, du platine et du palladium. Cette circonstance conduit aussi à admettre que ces métaux doivent se dilater inégalement par une même augmentation de chaleur, et il a cherché à prouver, par l'expérience, que la quantité dont ils se dilatent par la chaleur, pour un nombre donné de degrés du thermomètre, s'accorde avec les calculs déduits des résultats énumérés plus haut.

Une autre conséquence qu'il a déduite de ses expériences est que les métaux qui présentent une différence dans leurs volumes spécifiques doivent aussi présenter la même différence relative à plusieurs températures correspondantes. En général, il a choisi dans ce but des métaux dont la dilatation par la chaleur a été déterminée avec une certaine exactitude, comme par exemple l'étain, le bismuth, le plomb, le zinc, l'or, l'argent, le platine et le palladium, et il a réuni les résultats des calculs sous forme de tableau.

La loi de ces phénomènes peut se formuler de la manière suivante : Les volumes spécifiques des corps simples (ou leurs multiples ou sous-multiples entiers) augmentent d'une même quantité pour la même élévation de température, si leurs points de fusion sont les mêmes ou à peu de chose près égaux; mais si le point de fusion est très-différent, le corps dont le point de fusion est le plus bas présente une plus forte augmentation dans le volume spécifique.

Rapports entre la forme cristalline et les éléments. — M. *Hankel* (1) a signalé un exemple intéressant de la dépendance qui règne contre la forme cristalline et les éléments; cet exemple est digne d'attention, bien qu'il soit le seul dans son genre et qu'il ne conduise par conséquent à aucune règle générale. Le fer métallique et l'acide arsenieux cristallisent tous deux dans des formes du même système, savoir, en cubes et en octaèdres. L'arsenic métallique et l'oxyde ferrique cristallisent en rhomboèdres dont les angles correspondants sont égaux, à une différence près qu'on peut peut-être attribuer à la difficulté d'obtenir des déterminations suffisamment rigoureuses. L'oxyde ferrique et l'acide arsenieux se composent l'un et l'autre de 2 at. de radical et 3 at. d'oxygène. 3 at. d'oxygène, réunis à 2 at. de fer, donnent par conséquent la même forme cristalline que 3 at. d'oxygène unis à 2 at. d'arsenic.

Essais relatifs a la théorie atomique. — M. *Th. Scheerer* (2) a fait quelques recherches théoriques sur la théorie atomique, dans le but

(1) Pogg. Ann., LV, 479.
(2) Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, III, 319.

de trouver une explication du changement de pesanteur spécifique que subit un corps composé, quand il passe d'une modification isomérique à une autre. Il part de la supposition que les atomes soient sphériques et de même grandeur. Si l'on groupe autour d'une sphère 6 autres sphères, ce groupement occupera le plus grand volume possible, tandis qu'en groupant 12 sphères autour d'une sphère il occupera le plus petit volume. Entre ces deux extrêmes on a une sphère avec 8 et avec 10 sphères, qui occuperont des volumes inégaux; mais il y aura toujours une différence déterminée entre l'un et l'autre; il a calculé ces différences pour les quatre cas qui viennent d'être cités et qui peuvent être représentés par :

$$\begin{array}{lccccccc} & 1 & & 2 & & 3 & & 4 \\ & 1 & : & \frac{1}{2}\sqrt{3} & : & \frac{3}{4} & : & \frac{1}{2}\sqrt{2} \\ \text{ou} & 1 & : & 0{,}806 & : & 0{,}750 & : & 0{,}703 \end{array}$$

Ce qui correspond, en pesanteurs spécifiques, à :

$$1 : 1{,}155 : 1{,}333 : 1{,}418$$

Quand on compare ces pesanteurs spécifiques relatives avec les pesanteurs spécifiques différentes du charbon, du diamant et du graphite, de l'anatase et du ruthile, du spath calcaire et de l'arragonite, de la pyrite de fer jaune et de la pyrite blanche, et du grenat et de l'idocrase, substances qui renferment toutes le même corps dans des modifications différentes, on reconnaît qu'elles ne se présentent jamais suffisamment exemptes de tout mélange étranger, pour qu'on puisse déterminer, parmi tous les échantillons différents qui ont été pesés, celui qui s'approche le plus du poids normal de la combinaison pure; il faut donc se borner à dire que l'une des modifications a une pesanteur spécifique plus grande que l'autre, sans pouvoir déterminer la différence avec exactitude. M. *Scheerer* a dès lors essayé d'appliquer ce raisonnnement à la cérine, à l'allanite et à la gadolinite, minéraux qu'il a étudiés avec une grande exactitude (Pogg. Ann. LIV, p. 0), et qu'on peut faire passer d'une modification à une autre par des moyens artificiels.

Les calculs qu'il a faits sur ces derniers l'ont conduit à admettre que les atomes de l'allanite de Iotunfjeld sont rangés selon le troisième groupe d'atomes principal, et que les atomes de l'allanite de Snarum sont rangés selon le quatrième groupe; le premier passe au groupement d'atomes du second sous l'influence de la chaleur. La même chose arrive aussi à la gadolinite quand, sous l'influence de la chaleur, elle devient jaune après avoir donné lieu au phénomène de lumière connu; l'augmentation dans la pesanteur spécifique s'accorde bien avec les rapports écrits plus haut.

DISTANCE MOYENNE RELATIVE DES ATOMES. — MM. *A. Karsten* et

J. Brunnow (1) ont essayé de calculer la distance moyenne des centres des atomes des corps gazeux, d'après le poids atomique, la pesanteur spécifique, la masse et le volume ; il serait superflu de retracer ici les résultats numériques.

Les poids atomiques des corps simples sont-ils des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène ? — On sait que l'opinion émise par *Prout* que les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène, qui longtemps fut l'objet de recherches justificatives, a été abandonnée par ses partisans zélés lorsque le docteur *Turner*, qui l'avait également admise dans ses ouvrages, arriva à un résultat négatif à la suite d'expériences directes et d'un examen minutieux dont il avait été chargé par l'Association britannique pour l'Avancement des sciences naturelles. On se rappelle aussi que M. *Dumas*, dans des expériences sur la détermination exacte du poids atomique du carbone, avait trouvé qu'il était exactement égal à 12 fois celui de l'hydrogène, et qu'ayant ainsi ramené cette question au jour, il avait déclaré que les déterminations des poids atomiques qui avaient été faites précédemment étaient entachées d'erreur si elles ne coïncidaient pas avec des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène. Dès lors il a essayé, tant lui-même que les élèves de son école, de réduire les poids atomiques de différents corps à être des multiples de l'hydrogène, ainsi que nous le verrons plus bas, et MM. *Erdmann* et *Marchand* ont aussitôt répété et confirmé ses expériences. En attendant, il paraît que les expériences que M. *Dumas* a corrigées, et que les chimistes allemands ont confirmées, n'ont pas été exécutées avec l'exactitude qui aurait dû être observée, et cela probablement parce qu'un certain accord de ces expériences avec l'opinion que les auteurs avaient en vue, leur avait donné une assurance dans le jugement sans laquelle ils auraient sans doute procédé plus minutieusement.

Cette question a de l'importance en elle-même. Nous savons que quelques poids atomiques connus, sont parfaitement égaux, tels que l'or et l'osmium, le platine et l'iridium ; le poids atomique du palladium est la moitié de celui du platine. Le nickel et le cobalt ont des poids atomiques à très-peu de chose près identiques, et le tungstène a un poids atomique à peu près double de celui du molybdène. Il est impossible d'approfondir la cause de ces similitudes. On pourrait cependant, en se fondant sur ces approximations, émettre la supposition qu'un ou deux éléments isolés pussent avoir un poids atomique qui fût un multiple entier de celui de l'hydrogène ; mais étendre ce raisonnement à tous les corps serait évidemment une manière trop légère de traiter des questions scientifiques, surtout quand elles ont été étudiées avec le plus grand

(1) Pogg. Ann., LVII, 255.

soin par des scrutateurs minutieux et exempts de préjugés. D'un autre côté, le grand nombre de multiples de l'hydrogène, qui devrait constituer la plupart des poids atomiques, offre très-peu de probabilité. On pourrait presque croire que M. *Dumas* a essayé par un trait de plume de jeter momentanément des soupçons d'inexactitude sur toutes les données qui ont été émises par ceux qui se sont occupés des recherches ardues et pénibles sur les poids atomiques des corps simples.

M. *Pelouze* (1) a aussi traité cette question; il a suivi une méthode qui n'avait pas encore été abordée, et est arrivé à un résultat qui semblerait devoir mettre fin à la discussion. Pour cela il ne s'agit de faire qu'une seule expérience, qui ne donne lieu qu'à deux pesées, et où il n'y a guère que les pesées qui dépendent de l'exactitude de l'opérateur. Cette expérience consiste à décomposer du chlorate potassique, entièrement privé d'eau, dans un vase convenable. Ce sel se compose, comme on sait, de 1 at. de potassium, 2 at. de chlore et 6 at. d'oxygène. Les six atomes d'oxygène s'échappent sous l'influence de la chaleur et laissent un atome de chlorure potassique. Le poids de ces six atomes d'oxygène, selon l'hypothèse, est égal à 48 équivalents d'hydrogène; par conséquent le poids du chlorure potassique qui reste, doit être exactement divisible par le poids équivalent de l'hydrogène, si les poids atomiques du chlore et du potassium sont également des multiples entiers du poids de l'équivalent de l'hydrogène, et l'on obtiendra le poids atomique de ce résidu en posant la proportion que, la perte d'oxygène est au poids du chlorure potassique, qui est resté, comme 48 est au nombre cherché :

M. *Pelouze* a obtenu dans trois expériences sur 100 parties de chlorate potassique.

Gaz oxygène	39,157	39,143	39,161
Chlorure potassique.	60,843	60,857	60,839

Il rappelle à cette occasion les expériences de M. *de Marignac* et les miennes.

	M.	B.
Gaz oxygène.	39,161	39,150
Chlorure potassique. .	60,839	60,850

Toutes ces expériences ne diffèrent, comme l'on voit, qu'à partir des dix millièmes de la quantité employée, ce qui est la plus grande approximation à laquelle on puisse arriver en général dans des expériences exactes.

M. *Pelouze* a déduit de ces résultats une moyenne qui donne pour le poids atomique du chlorure potassique 932,295; or, si l'on divise ce nombre par 12,5, qui est le poids atomique de l'équivalent de

(1) Pogg. Ann., LVIII, 171.

l'hydrogène, d'après les expériences de M. *Dumas*, sur lesquelles je reviendrai plus tard, on obtient 74,583, équivalents d'hydrogène; résultat qui s'écarte de l'hypothèse d'une quantité trop considérable pour être due à une erreur d'analyse.

L'hyperchlorate potassique conduit exactement au même résultat. On peut donc envisager cette question comme décidée. Cependant il pourrait encore surgir une discussion si, après avoir été réfutés sur les multiples du poids équivalent de l'hydrogène, les partisans de cette opinion prenaient le poids atomique de l'hydrogène pour commun diviseur de tous les poids atomiques; car, plus le nombre devient petit, plus il est difficile de produire des preuves pour ou contre.

DILATATION DES GAZ PAR LA CHALEUR. — Les expériences sur la dilatation des gaz par la chaleur, dont il a été question dans le dernier rapport, p. 16, et qui avaient été faites séparément par M. Magnus et M. Regnault, ont été publiées dans leur ensemble dans les Annales de Poggendorff, LVII, 177, et dans les Annales de chimie et de physique, v, 52. L'accord parfait qu'elles présentent entre 0° et 100° garantit leur exactitude.

J'ai dit, dans le rapport précédent, que M. *Regnault* n'avait pas trouvé pour l'acide sulfureux un coefficient de dilatation plus grand que pour l'air, seul point sur lequel il différait de M. *Magnus*; mais il a répété ses expériences sur ce gaz et a confirmé l'exactitude des résultats de M. *Magnus*. Leurs résultats diffèrent au contraire pour des températures supérieures à 100°. En comparant le thermomètre à air avec le thermomètre à mercure, M. *Magnus* a trouvé une coïncidence presque complète avec les résultats auxquels *Dulong* et *Petit* étaient arrivés. Voici les résultats numériques :

Dilatation apparente du mercure.	Dilatation absolue de l'air d'après D. et P.	d'après M.
100	100,00	100,00
150	148,70	148,50
200	197,05	197,23
250	245,05	245,33
300	292,70	293,15
330	——	319,67
360	350,00	——

M. *Regnault* (1) n'a pas trouvé la même coïncidence, qui a engagé M. *Magnus* à répéter ses expériences dont l'exactitude est bien constatée. M. *Regnault* (2) attribue les différences auxquelles il a été conduit à une dilatation inégale du verre de la boule du thermomètre,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., v, 83.
(2) L'Institut, n° 423, p. 308.



car il a observé une différence de dilatation pour chaque verre, ce qui influe notablement sur la dilatation apparente du mercure.

VARIATIONS DU POINT D'ÉBULLITION DE L'EAU, D'APRÈS LA NATURE DES VASES.—M. Fr. *Marcet* (1) a fait une série d'expériences exactes sur la variabilité du point d'ébullition de l'eau, suivant la nature différente des vases dans lesquels on la fait bouillir. Voici le résumé des résultats de ses recherches :

1° Le point d'ébullition de l'eau dans des ballons de verre est de 100°,3, et 102° d'après différentes circonstances, et en particulier d'après les différents verres. Dans ces cas la température de la vapeur d'eau est constamment la même et de quelques centièmes de degré plus basse que lorsque l'eau bout dans des vases de métal.

2° Quelle que soit la nature du vase dans lequel on opère l'ébullition, la température de la vapeur d'eau est toujours inférieure à celle de l'eau qui lui donne naissance. Cette différence, quand il s'agit de vases de verre, est en moyenne de 1°,06, et avec des vases de métal elle n'est que de 0°,15 à 0°,20. Il n'y a qu'une seule exception à cette règle, qui est le cas où l'intérieur du vase où se fait l'ébullition, qu'il soit du reste de verre ou de métal, est recouvert d'une couche mince de soufre, ou de gomme laque, ou de toute autre matière qui exerce une répulsion pour l'eau; l'eau en ébullition et la vapeur ont alors la même température.

3° Contrairement à l'opinion généralement admise, ce n'est pas dans des vases de métal que le point d'ébullition est le plus bas sous une plus forte pression, mais dans des vases de verre, lorsque ceux-ci sont enduits intérieurement d'une couche de ces matières mentionnées plus haut.

4° Dans des vases de verre dont la surface intérieure est parfaitement unie et dépourvue de toute espèce de matières étrangères, on peut amener l'eau et l'alcool à une température plus élevée de plusieurs degrés au-dessus du point d'ébullition avant qu'ils entrent en ébullition; on peut ainsi avoir de l'eau qui n'entre en ébullition qu'à 105°. Si l'expérience ne réussit pas, cela tient à la présence de matières étrangères adhérentes à la surface intérieure du verre. On peut s'assurer du succès en choisissant un ballon neuf, en y chauffant de l'acide sulfurique à + 150°, et le lavant ensuite avec de l'eau parfaitement pure.

TEMPÉRATURE A LAQUELLE DIFFÉRENTS CORPS PRODUISENT UN FRÉMISSEMENT QUAND ON LES PLONGE DANS L'EAU. — M. *Marchand* (2) a essayé de déterminer la température la plus basse à laquelle il y a frémissement dans de l'eau d'une température donnée, quand on y plonge un corps chaud. Dans ce but il suspendait un creuset de platine, contenant de l'acide sulfurique dans lequel plongeait un thermomètre, à des fils

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 449 et 460.

(2) Journ. für pract. Chemie, v. Erdmann und Marchand, xv, 391.



de platine. Il chauffait le creuset jusqu'à une certaine température, puis il élevait un vase d'eau sous le creuset jusqu'à ce que la surface de l'eau vînt toucher le fond du creuset, et donner lieu au frémissement. De cette manière il a trouvé que le platine frémit dans l'eau aux températures suivantes du platine et de l'eau :

Temp. de l'eau.	Temp. du platine.
100°	104°
90	114
70	116
60	118
46	120
14	127

L'argent pur, poli ou non, chauffé à 126°, frémit dans de l'eau à 14° ; mais de l'argent à dix deniers et demi ne frémit qu'à 128°.

Le platine chauffé à 96° frémit dans de l'alcool, dont le point d'ébullition est 78°,6, à une température de 14°. Dans de l'alcool étendu, dont le point d'ébullition est entre 80° et 84°, le platine frémit à 98° ; mais si le point d'ébullition de l'alcool est 90°, il faut porter le platine à 102°.

Expériences thermo-chimiques. — M. *Hess* (1) a poursuivi ses recherches thermo-chimiques (Rapport 1842, p. 12). La suite traite du dégagement de chaleur produit par l'oxydation du zinc à l'état d'oxyde zincique, par la combinaison de celui-ci avec les acides, par la combinaison du sulfate avec 1 atome d'eau et avec 7 atomes d'eau, et de l'absorption de chaleur qui résulte de la dissolution de $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$ dans l'eau. — Le développement de chaleur engendré par la formation du sulfate zincique se compose des dégagements de chaleur simples qui suivent :

$Zn + O$	5291
$S + 3O$	6391
$\dot{Zn} + \dddot{S}$	2982,1
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$	596,4
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}} + 6\dot{\bar{H}}$	805,8
	16111,3

Quand on dissout dans l'eau du $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$, il y a une absorption de chaleur de 254,4.

Le dégagement de chaleur produit par la dissolution du zinc dans

(1) Pogg. Ann., LVI, 593.

l'acide sulfurique, confirme ces rapports autant que le comporte ce genre d'expériences.

En comparant les différentes quantités de chaleur mise en liberté quand on dissout 1 atome de zinc dans de l'acide sulfurique, dans de l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique, il trouva les rapports suivants :

$$\dddot{S} = 1610,\ \overset{\cdots\cdot}{\not{N}} = 1472 \text{ et } \not{Cl}\,\not{H} = 1275,2.$$

Dégagement de chaleur dans un corps solide qui cristallise. — M. *Warrington* (1) a observé que l'alliage fusible formé de 8 de bismuth, 5 de plomb et 3 d'étain, qui se réchauffe de nouveau peu de temps après s'être figé, n'est pas à l'état liquide dans son intérieur quand cela a lieu : car, si on le coule sur une plaque de métal froide, où il se fige dans toute sa masse, et qu'on le casse immédiatement, il saute comme du verre, en morceaux à cassure conchoïde et brillante; les morceaux s'échauffent ensuite et la cassure devient grenue, ce qui prouve qu'il s'est opéré une cristallisation. La température s'élève dans cette opération de 58°, d'après les expériences de M. *Warrington*.

Évaporation de l'eau par l'isolement électrique. — M. *Rowles* (2) a suspendu deux capsules semblables, de 8 pouces et demi de diamètre, par des fils de soie au-dessus d'un poêle chauffé chaque jour, et a versé dans chacune 8 onces un quart d'eau, l'une d'elles étant en communication avec la terre au moyen d'un fil de cuivre mince, tandis que l'autre était isolée. Au bout de vingt-cinq heures il s'était évaporé 2 onces et 279 grains de la capsule isolée, et 3 onces 144 grains, c'est-à-dire 345 grains de plus, de la capsule en communication avec la terre.

Il a obtenu le même résultat, c'est-à-dire un ralentissement dans l'évaporation du vase isolé, en opérant sous l'influence de la lumière directe du soleil.

L'action de la lumière sur une plaque d'argent iodurée engendre un courant électrique. — M. *E. Becquerel* (3) a montré que deux plaques d'argent iodurées, plongées dans l'eau, qui ne donnent pas lieu à un courant électrique lorsque, dans l'obscurité, on les réunit en dehors du liquide au moyen d'un multiplicateur électro-magnétique, en produisent un immédiatement si l'on fait arriver la lumière solaire sur le côté ioduré de l'une des plaques seulement, sans que l'autre plaque en soit affectée. La plaque qui reçoit l'influence du soleil prend l'électricité positive. Il a aussi examiné quels sont les rayons du spectre qui exercent l'action la plus forte, et il a confirmé

(1) Phil. Mag., xx, 537.
(2) Phil. Mag., xx, 45.
(3) Pogg. Ann., LV, 588.

l'observation générale que la force augmente à mesure que les rayons se rapprochent davantage de l'extrémité violette du spectre.

Électricité de contact entre des métaux et des liquides. — M. *Buff* (1) a confirmé par de nouvelles recherches directes le fait, bien connu auparavant, que les métaux produisent de l'électricité de contact avec les liquides. La réalité de ce phénomène, qui est d'une si grande influence dans les phénomènes hydro-électriques, a été niée, et l'est encore actuellement, par un grand nombre de savants, ainsi que l'électricité de contact en général. C'est parce qu'on a refusé d'admettre cette dernière, qu'il en est résulté des explications monstrueuses pour des phénomènes hydro-électriques dont l'explication aurait été bien facile en la cherchant dans ce genre d'action.

M. *Buff* fait observer que la production de l'électricité de contact, dans ces circonstances, ne dépend pas uniquement de l'opposition électro-chimique entre le métal et le liquide, mais que, comme les liquides sont en général des corps composés, c'est ordinairement un des éléments qui détermine de son côté l'opposition électrique relativement au métal, opinion qui est en accord parfait avec la théorie électro-chimique.

La chaleur dégagée par la combustion est due à une décharge électrique. — M. *Joule* (2) a essayé de déterminer par des expériences hydro-électriques l'affinité relative des différents corps pour l'oxygène, tels que le potassium, l'hydrogène, le zinc, le fer, et inversement l'intensité relative différente du courant électrique nécessaire pour vaincre toutes ces affinités; enfin, il a essayé d'en conclure que le dégagement de chaleur dans la combustion est dû à la décharge d'électricités opposées.

Bien que cette opinion soit admise par la théorie électro-chimique, comme présentant la cause la plus probable du dégagement de chaleur pendant la combustion, les expériences de M. *Joule*, et les preuves qu'il énumère, laissent encore trop à désirer pour qu'on puisse dire que cette question théorique ait acquis un plus grand degré de certitude.

Force catalytique. — L'action mystérieuse que nous attribuons à une force d'une nature particulière, mais probablement de nature électrique, et que nous appelons force catalytique, a donné lieu à une foule d'expériences dont le but était de trouver une explication qui rendît inutile la supposition d'une force semblable. M. *Mercer* (3) a cherché à démontrer que la cause de ces actions réside dans une affinité chimique trop faible pour agir, mais qui permet à un corps dont un autre

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 5.
(2) Phil. Mag., XX, 98.
(3) L'Institut, n° 463, p. 401.

tend à s'emparer, de se séparer de la combinaison qui le renfermait et de devenir libre. Il paraît que M. *Mercer* n'a pas songé qu'une force qui ne suffit pas pour retenir le corps libre ne peut nécessairement pas suffire pour détruire la combinaison de ce corps avec un autre. Quand l'acide oxalique se dissout dans l'acide nitrique, ces deux acides ne se décomposent pas mutuellement, ou du moins d'une quantité insignifiante, parce que l'affinité de l'acide oxalique pour l'oxygène n'est pas plus forte que celle du nitrogène pour l'oxygène; mais si l'on ajoute une très-petite quantité de chlorure manganeux, l'acide oxalique se convertit très-rapidement en acide carbonique, et l'acide nitrique en oxyde nitrique, parce que l'affinité du manganèse pour l'oxygène vient au secours de l'acide oxalique et surmonte l'affinité de l'oxyde nitrique pour l'oxygène, bien que le manganèse ne s'empare nullement de cet oxygène. Ce fait est son principal argument; cependant le sulfate et le nitrate manganeux ne produisent pas la même action, tandis que le sel ammoniac, le sel marin et l'acide chlorhydrique donnent lieu au même phénomène que le chlorure manganeux, pour des raisons faciles à concevoir, et qui n'appartiennent point du tout à cette classe de phénomènes que nous désignons par phénomènes catalytiques.

M. *Schweigger* (1) a essayé de démontrer, dans un petit mémoire en latin sans titre déterminé, que la force catalytique n'est autre chose que l'électricité, et que le platine est un collecteur hydro-électrique. Il a cité quelques expériences à l'appui de ses prétentions. Au fond, il n'explique rien : car on peut attribuer au platine bien des propriétés qu'on ne peut pas admettre pour d'autres corps qui donnent lieu à des actions catalytiques.

NOMENCLATURE CHIMIQUE. — M. *Boset* (2) a proposé une réforme de la nomenclature chimique; il est parti d'un principe parfaitement exact, savoir : que la base la plus sûre d'une nomenclature chimique rigoureusement scientifique, est de former les dénominations au moyen des rapports des atomes, au moins pour ce qui concerne la chimie inorganique. Quand la nomenclature dont nous nous servons actuellement a été faite, on ne soupçonnait pas même ces rapports d'atomes, et les essais partiels qui ont été faits pour enter les rapports numériques sur l'ancienne nomenclature, qui était excellente pour son temps, présentaient trop peu d'accord avec le reste pour être adoptés; c'est ainsi qu'on a formé, par exemple, protoxyde, deutoxyde, tritoxyde, etc. On a toute raison de dire que ce serait un grand bonheur de posséder une nomenclature basée

(1) Præsidi et adjunctis præsidi Acad. Naturæ curios. Leopoldino-Carolinæ, S. D. Dr. L. S. C. Schweigger. Aug., 1842. Halæ, in Libr. Antoniana.

(2) Réforme de la nomenclature chimique, par C.-J. Boset. Liége, chez A. Jeunehomme.

sur le nombre des atomes, pour la chimie inorganique; mais, comme nous ne possédons pas une nomenclature semblable, l'introduction dans la science d'une nomenclature toute nouvelle produirait, pour une ou deux générations, une trop grande confusion dans le langage chimique. Ce n'est que lorsqu'on rejette de fond en comble tous les principes d'une science, qu'on peut introduire une semblable nomenclature; c'est pour cela que celle de Guyton de Morveau pût être adoptée. Néanmoins on ne peut pas nier le besoin d'une nouvelle nomenclature. La simplicité et l'euphonie contribuent notablement à faciliter l'introduction de nouveaux noms; si ces propriétés manquent, le fait seul qu'ils seraient conséquents ne saurait les faire adopter. Malheureusement M. *Boset* a cru que d'être conséquent était le point principal, et il a envisagé la simplicité et l'euphonie comme des accessoires moins importants. Les principes sont excellents, mais leur application n'a pas réussi. Il est, par conséquent, inutile d'entrer dans plus de détails; des noms tels que ***bromhydrècdas phosphydrèbe*** ($P\,\bar{H}^4\,\bar{Br}$), ***carbèdas hydramidèbe*** ($\bar{N}\,\bar{H}^3\,\ddot{C}$), ***chloplombèdas édoxplombe*** ($Pb\,\bar{Cl} + 3\,\dot{Pb}$), ne témoignent pas d'une disposition naturelle pour des noms harmonieux. Il appelle l'acide sulfureux ***acide sulfèbe***, et l'acide sulfurique ***acide sulfébe;*** toute la différence réside dans l'accent de l'*e*, qui est grave ou aigu.

Métalloïdes et leurs combinaisons mutuelles. — Nouvelle méthode de préparer l'oxygène. — M. *Belmain* (1) prépare l'oxygène en chauffant dans une cornue un mélange de 3 parties de bichromate potassique avec 4 parties d'acide sulfurique concentré. Ce mélange fournit à une douce chaleur une grande abondance de gaz oxygène pur, dont le prix ne revient qu'au tiers de ce que coûterait la même quantité d'oxygène préparé au moyen du chlorate potassique. 1 at. de $\dot{K}\,\dddot{Cr}^2$ produit 3 at. d'oxygène libre et laisse un résidu composé de $\dot{K}\,\dddot{S} + \bar{Cr}\,\dddot{S}^3$ avec lequel on peut facilement préparer une nouvelle quantité de bichromate.

Place de l'hydrogène dans la série électro-chimique. — On sait que l'hydrogène, envisagé comme corps combustible, est placé beaucoup plus près de l'extrémité positive de la série électro-chimique, que son oxyde, l'eau, n'est placé parmi les oxydes. M. *Buff* (2) a tâché de prouver que l'hydrogène se rapproche même plus que le zinc de l'extrémité positive de cette série. Il prit deux lames minces de zinc, faites de la même plaque de zinc et de la même grandeur, et trouva qu'en les plongeant dans de l'eau bouillie, elles ne produisaient pas trace de courant électrique en les réunissant au moyen d'un multiplicateur électro-ma-

(1) Phil. Mag., XXI, 52.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 136.

gnétique très sensible. Cela posé, il mit ces lames en communication avec les deux pôles d'une pile hydro électrique de manière à décomposer l'eau, et au bout de quelques instants il interrompit le circuit pour remettre les lames en communication avec le multiplicateur; il y eut maintenant un courant électrique, et ce fut la lame de zinc qui avait dégagé l'hydrogène, qui était devenue positive. Il répéta cette même expérience avec le même succès en prenant d'autres métaux. M. *Buff* (1) attribue la cause de ce courant à l'hydrogène, qui a stationné sur le zinc; et, comme l'autre lame, qui était du même zinc, était devenue négative, il trouve que cela montre que l'hydrogène est plus électro-positif que le zinc. Cette conclusion sur l'état électro-positif de l'hydrogène est probablement exacte; néanmoins elle n'est pas une conséquence évidente de la preuve qu'il cite. Nous savons que des métaux qui ont été exposés pendant quelque temps à l'action du courant engendré par une pile hydro-électrique, conservent pendant quelques instants l'état électrique qu'ils y ont acquis, même après avoir été séchés, de telle manière que l'argent, par exemple, peut devenir positif par rapport au zinc. D'un autre côté, comme l'expérience a prouvé qu'un métal exposé, à l'état sec, à l'oxygène ou à l'hydrogène, peut présenter des traces de changement dans l'action électrique qu'il exerce au contact, celle de M. *Buff* aurait bien quelque valeur, et l'on pourrait en conclure le résultat que nous avons cité plus haut, s'il n'y avait pas en outre à ajouter que la lame de zinc, qui s'était oxydée dans l'expérience, était devenue par cela même d'autant plus faiblement électro-positive.

Poids atomique de l'hydrogène. — M. *Dumas*, ayant remis en litige la question de la divisibilité exacte des poids atomiques par le poids équivalent de l'hydrogène, dut naturellement s'occuper avant tout de prouver que le poids atomique de l'oxygène est exactement égal à 8 fois le poids équivalent de l'hydrogène. D'après les expériences de *Dulong* et les miennes, ils sont entre eux :: 1,00 : 8,01. M. *Dumas* a entrepris pour cela de nouvelles recherches sur la composition de l'eau, au moyen desquelles il a voulu prouver que leur poids relatif est exactement :: 1 : 8, et que par conséquent le poids équivalent de l'hydrogène est 12,5.

Ces expériences ont été exécutées, selon toute apparence, avec un grand soin; dix-neuf analyses de l'eau ont été faites. Il a suivi le même principe que *Dulong* et moi, en réduisant de l'oxyde cuivrique pesé au moyen d'hydrogène, et pesant ensuite le cuivre et l'eau; il a opéré sur une grande échelle et a obtenu ainsi dans une expérience jusqu'à 70 grammes d'eau. Les détails des opérations n'ont pas encore été publiés. L'on sait néanmoins, par une description générale, que l'hydrogène pas-

(1) Journ. für pract. Chem., XXVI, 449

sait d'abord sur de l'hydrate potassique solide, et qu'ensuite il achevait de se sécher en passant sur de la ponce humectée avec de l'acide sulfurique concentré, ou sur de l'acide phosphorique anhydre pulvérulent, divisé et mélangé avec des morceaux de ponce. Le tube qui contenait l'acide sulfurique était refroidi à 0°.

Les résultats, quant aux détails des poids, sont réunis sous forme de tableau, et l'on a ainsi deux séries du poids équivalent de l'hydrogène, savoir : 1° tel que l'expérience le fournit, et, 2° après la correction pour l'air dans l'acide sulfurique. La moyenne du poids brut de l'équivalent de l'hydrogène est 12,533, le maximum est 12,575 et le minimum 12,481. L'on ne voit pas clairement le but de la correction pour l'air de l'acide sulfurique, d'après ce qui a été communiqué des expériences; mais cette correction faite, conduit pour la moyenne du poids de l'équivalent de l'hydrogène à 12,515, pour le maximum à 2,562, et pour le minimum à 12,472. D'un autre côté, l'on a omis de faire une autre correction, qui n'aurait pas dû être négligée, puisque l'on recueillait l'eau à l'état liquide, savoir : pour l'air atmosphérique que cette eau avait absorbé pendant le temps assez long, pendant lequel on a fait passer de l'air sec à travers l'appareil, pour chasser l'hydrogène qui était resté dans le ballon à la fin de l'expérience, et dont le poids, quelque petit qu'il soit, influe notablement sur le poids de l'équivalent de l'hydrogène; car, l'oxygène étant donné par la pesée de l'oxyde cuivrique, le poids de l'air porte sur l'hydrogène. Pour le présent, le poids équivalent de l'hydrogène est au poids atomique de l'oxygène :: 1 : 7,9912. Que sait-on maintenant de plus sur le poids équivalent de l'hydrogène? est-il un sous-multiple entier de celui de l'oxygène ou non ?Évidemment on ne le sait pas ; toutes les preuves manquent pour admettre qu'il en soit ainsi réellement, car d'autres expériences montrent que ce ne peut pas être un fait général, et il y a autant de probabilité que les poids atomiques soient à peu de chose près des multiples entiers que des multiples entiers exacts. La question capitale n'est donc point encore décidée, et le poids atomique de l'hydrogène reste comme auparavant, et probablement restera à l'avenir une approximation aussi voisine du nombre véritable qu'il est possible de l'obtenir; dès lors il est indifférent pour la science, d'adopter 6,24, 6,25 ou 6,255, car les différences de ces nombres sont plus faibles que les erreurs ordinaires de l'expérience ne peuvent l'être.

M. *Dumas* met une grande importance à ces expériences exécutées sur une grande échelle. Quand on a des balances sûres et sensibles et des poids exacts, la sensibilité de la balance compense la quantité de la substance qu'on pèse. En employant des appareils aussi grands que ceux de M. *Dumas*, on s'expose toujours à des erreurs qui s'introduisent avec une foule d'influences étrangères, qu'on a de la peine à éliminer complétement. Ceux qui se sont accoutumés à faire des opérations très exactes,

ont certainement acquis la même expérience que j'ai obtenue à cet égard. En particulier il arrive, dans les opérations que nous venons de mentionner, qu'on pèse une eau qui retient de l'air et qu'on obtient par là un poids atomique trop élevé pour l'hydrogène. Cet inconvénient ne se présente pas quand on opère sur des quantités plus faibles, parce qu'alors on peut recueillir toute l'eau formée dans du chlorure calcique, qui, cristallisant avec l'eau, devient solide et qui par conséquent n'absorbe point d'air. Cette précaution avait été observée dans les expériences que *Dulong* a faites de concert avec moi.

M. *Dumas* a la conviction que ses expériences sont plus exactes que les nôtres. Personne ne saurait l'en blâmer; la cause qui lui a fait choisir une moyenne qu'il sait ne pas avoir obtenue, et qui la lui fait réduire à un sous-multiple entier du poids atomique de l'oxygène, est une idée arrêtée qu'il s'est proposé de faire prévaloir avant qu'elle ait été confirmée d'une manière générale, ce qui néanmoins aurait dû précéder.

M. *Dumas* s'est beaucoup arrêté, dans le court résumé de ses expériences qu'il a publié, sur celles de *Dulong* et les miennes; il trouve que nous avons opéré sur de trop petites quantités, que nous n'avons pas pris toutes les précautions convenables pour avoir des matériaux d'une pureté irréprochable, que la longueur du tube dessiccateur n'était pas suffisante, que les calculs sont fautifs et ont été exécutés en négligeant les corrections convenables, qui auraient éloigné considérablement nos résultats des siens si nous les eussions faites. Malgré cela il serait superflu d'ajouter quelque chose dans le but de défendre des expériences si simples, et encore moins pour justifier les connaissances profondes de *Dulong* et sa capacité exercée à calculer les phénomènes chimico-physiques. Avec M. *Dumas* il faut maintenant ou bien partager ses opinions, ou bien s'exposer à l'expression de son mécontentement et de sa désapprobation dans ses mémoires. Quant au premier point il ne m'est souvent pas possible d'y adhérer, et quant au second je le supporte sans trop de peine. L'avenir nous jugera impartialement.

MM. *Erdmann* et *Marchand* (1) se sont hâtés, comme pour l'analyse de l'acide carbonique, de répéter et de confirmer les expériences de M. *Dumas*. Ils ont fait huit analyses et ont trouvé pour le poids équivalent de l'hydrogène 12,585 pour le maximum, 12.487 pour le minimum et 12,52 pour la moyenne des huit. Ils admettent du reste avec M. *Dumas* que 12,5 est le véritable nombre. Leurs expériences ont été exécutées sur une échelle aussi grande que celles du chimiste français.

Supposition de l'existence d'un suboxyde hydrique. — M. *Schœnbein* (2) a montré que de l'eau saturée d'hydrogène et séparée de l'eau

(1) Journ. für pract. Chem., XXVI, 461.
(2) Pogg. Ann., LVI, 135.

ordinaire par une membrane, produit un courant électrique quand on plonge dans chaque compartiment des lames de platine qu'on réunit ensemble, et que la lame qui plonge dans l'eau saturée d'hydrogène devient la lame positive. L'hydrogène que renferme l'eau n'engendre point de courant électrique si le métal qui y plonge n'est pas du platine. M. *Schœnbein* en conclut que le courant est engendré par la combinaison de l'hydrogène avec l'eau sous forme de suboxyde, et que cette combinaison est déterminée par le platine. Outre l'hypothèse il ne mentionne aucun phénomène qui donne la moindre probabilité à cette supposition.

Nitrogène, acide nitrique. — Les auteurs français ont commencé dans ces derniers temps à appeler l'acide nitrique *acide azotique*, et l'oxyde nitrique *oxyde azotique*, au lieu de conserver les anciens noms d'acide et d'oxyde nitriques. Il y a bien en ceci une certaine conséquence depuis qu'on a admis dans la nomenclature française le nom d'*azote*. Ce mot derive de α privatif et de ζωη vie, et est fondé sur la propriété du nitrogène de ne pas entretenir la vie d'un animal qui le respirerait sans qu'il soit mélangé avec de l'oxygène (1). Tous les gaz, sauf l'oxygène, partagent cette propriété. La dérivation de ce nom est donc mal choisie et d'autant plus mal que le nitrogène est un des éléments principaux de tous les corps du règne animal. Si donc il y a un changement à faire, et qu'il faille supprimer ou bien azote ou bien acide nitrique, il semble qu'on aurait toute raison de changer le mot qui repose sur une base fautive et de conserver celui qui exprime une vérité, car l'acide nitrique est l'acide du nitre (nitrum). En outre le mot nitrogène est connu et souvent employé, sa terminaison est conséquente avec oxygène et hydrogène, et il renferme une vérité en ce qu'il est le radical de l'acide contenu dans le nitre. Il est de plus adopté dans la nomenclature chimique anglaise. Il n'y a par conséquent aucune raison valide d'imiter le changement moins heureux dans la nomenclature chimique française et de remplacer dans la nomenclature pharmaceutique latine le terme d'acidum nitricum par celui d'acidum azoticum.

M. *Millon* (2) a fait un grand nombre d'expériences sur le pouvoir de l'acide nitrique de dissoudre des métaux, et a trouvé à cette occasion que l'acide nitrique parfaitement exempt d'acide nitreux ne possède ce pouvoir dissolvant qu'à un très faible degré, à la température ordinaire de l'air, même sur les métaux que nous voyons habituellement s'y dissoudre

(1) L'essai qu'on a fait de considérer le mot *azote* comme étant composé de *a*, qui est la première lettre des alphabets latin, grec et hébreu, et de *z*, ω et *th*, qui sont les dernières lettres de ces mêmes alphabets, ne peut être envisagé que comme une découverte amusante, car la véritable dérivation est connue depuis l'origine.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 109.

avec le plus d'énergie ; ce qui tient à ce que l'acide nitrique tel qu'on l'emploie ordinairement, renferme de l'acide nitreux, bien qu'il soit complétement incolore. Si l'on prive l'acide nitrique de tout l'acide nitreux qu'il contient, au moyen de l'ébullition, et qu'on le verse ensuite sur un métal qui ne s'y dissout pas, on n'a qu'à ajouter une faible quantité d'un nitrite pour voir immédiatement commencer la dissolution. M. *Millon* se rend compte de ce phénomène en supposant que le véritable agent oxydant est l'acide nitreux, et qu'il se forme un nitrite par le dégagement d'oxyde nitrique. Cet oxyde nitrique s'oxyde et passe à l'état d'acide nitreux aux dépens de l'acide nitrique; l'acide nitrique à son tour chasse l'acide nitreux du sel nouvellement formé et de cette manière il y a constamment une quantité suffisante d'acide nitreux jusqu'à ce que l'acide nitrique soit saturé ou bien que le métal soit entièrement dissous.

Cette interprétation peut difficilement être la véritable explication de ce qui se passe. Le nitrogène de l'acide nitreux retient les 3 at. d'oxygène avec plus de force que les autres 2 at. qui transforment l'acide nitreux en acide nitrique; car si le contraire avait lieu, l'oxyde nitrique ne réduirait pas l'acide nitrique à l'état d'acide nitreux. Lorsqu'on suspend un morceau d'argent métallique dans de l'acide nitrique froid et pur, on voit des filets d'une liqueur plus concentrée qui partent de l'argent pour gagner le fond du vase; cette opération peut durer assez longtemps si l'on empêche le liquide de s'échauffer. Il ne se dégage point de gaz pendant l'expérience, mais l'acide nitrique décomposé se convertit en acide nitreux qui se dissout dans la liqueur jusqu'à ce que tout d'un coup il y ait un violent dégagement de gaz et que le métal se dissolve avec dégagement de gaz. Une fois que la liqueur renferme une certaine quantité d'acide nitreux mélangé, le métal s'oxyde principalement aux dépens de l'acide nitreux, bien que la force de combinaison entre le nitrogène et l'oxygène soit plus forte dans ce dernier, tout comme dans un mélange d'acide sulfurique, de zinc et d'eau, c'est cette dernière qui est décomposée, quoique la force de combinaison de l'hydrogène pour l'oxygène soit supérieure à celle du soufre pour l'oxygène.

M. *Millon* indique en outre comme preuve de l'absence absolue d'acide nitreux dans l'acide nitrique, qu'il ne précipite pas à froid l'iode des iodures, ou le soufre des sulfhydrates, qu'il ne produit pas de coloration brune dans les sels ferreux et verte dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique, qu'il ne détruit pas la couleur du bleu d'indigo soluble, et qu'il ne produit pas les différentes nuances connues avec la matière colorante jaune de la bile, réactions qui ont toutes lieu quand l'acide nitrique renferme une quantité, même très minime, d'acide nitreux.

M. *Millon* a obtenu des combinaisons déterminées d'acide nitrique

avec 1, 2, 4 et $4\frac{1}{2}$ at. d'eau (la dernière $= \ddot{\overline{N}}^{2}\dot{\overline{H}}^{9}$); mais il n'a pas encore publié les détails de ses expériences.

Soufre, son point de solidification. — Dans le Rapport précédent (p.32) j'ai dit que MM. *Scheerer* et *Marchand* avaient trouvé que le point de solidification du soufre est 111°,5. M. *Marchand* (1) est encore revenu sur ce sujet et a trouvé qu'un thermomètre qui plonge dans du soufre qui se fige, tombe d'abord à 111°,5 où il reste pendant quelques instants, puis qu'il remonte rapidement à 113°. Si lorsque le thermomètre est arrivé à 111°,5, on remue la masse avec le thermomètre, il montera à 113° et restera à ce point jusqu'à ce que la masse soit devenue assez solide pour empêcher qu'on ne la remue, alors il baissera de nouveau. C'est donc ce point de fusion qui est le véritable. Il paraît évident que les variations dans les indications du thermomètre coïncident avec les différents points de fusion de Sα et de Sβ, dont Sβ paraît avoir le point le plus bas, mais M. *Marchand* n'a pas réussi à obtenir une détermination décisive.

Tension de l'acide sulfurique.—Depuis que M. *Dumas* a introduit l'usage de l'acide sulfurique concentré pour dessécher des gaz dans des expériences chimiques exactes, on s'est demandé si la tension de l'acide sulfurique ne pouvait pas exercer une certaine influence (Rapp. 1841, p. 38). M. le baron *Wrede* a fait passer de l'air atmosphérique sur de l'acide sulfurique, et ensuite dans du chlorure barytique qui déposa un faible précipité; j'ai eu moi-même l'occasion de m'assurer que ce dépôt était du sulfate barytique. M. *A. Vogel* (2) a fait la même expérience et a obtenu le même résultat. Le précipité n'est pas considérable, à la vérité, quand on emploie de l'acide sulfurique à + 15°, mais il suffit pour montrer qu'on doit éviter d'employer cet acide comme agent dessiccateur quand il s'agit d'expériences exactes. M. *Vogel* a placé sous une cloche et sur de l'acide sulfurique concentré à un demi pouce de la surface de l'acide, une assiette contenant une couche mince de chlorure barytique parfaitement pur et l'a laissé dans cette disposition pendant cinq jours. En dissolvant ensuite le chlorure barytique dans de l'eau, il obtint un résidu insoluble de sulfate barytique, pesant 1,011 grains.

Nouvel acide du soufre. — MM. *Fordos* et *Gélis* (3) ont découvert un nouvel acide du soufre qui a une composition singulière. Quand on dissout dans l'eau 2 poids atomiques d'hyposulfite sodique, $= \dot{Na}\,\ddot{\overline{S}}$, et qu'on ajoute un poids équivalent d'iode, ce qui fait un peu plus de la moitié du poids du sel cristallisé, l'iode se dissout en donnant une li-

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 395.

(2) Ibid., xxvii, 368.

(3) Ann. de Ch. et de Phys., vi, 484.

queur limpide et neutre qui tient en dissolution 1 at. d'iodure sodique et 1 at. d'un sel formé de 1 at. de soude, 4 at. de soufre et 5 at. d'oxygène. Les deux atomes d'acide hyposulfureux se combinent dans cette réaction avec l'oxygène mis en liberté par l'iode, et donnent naissance à un acide composé de 4 at. de soufre et de 5 at. d'oxygène. Ils l'ont appelé acide hyposulfurique bisulfuré. La meilleure manière de préparer cet acide est la suivante : on se procure de l'hyposulfite barytique en précipitant une dissolution concentrée d'hyposulfite sodique par une dissolution également concentrée d'acétate barytique et lavant le précipité avec de l'alcool étendu. On délaye ensuite le précipité dans de l'eau de manière à former une bouillie et l'on ajoute l'iode par petites portions; la masse se dissout rapidement par la formation d'iodure sodique et du sel barytique du nouvel acide, qui est aussi soluble dans l'eau. Cependant le nouveau sel augmentant de plus en plus, finit par se précipiter en flocons, et enfin le tout se prend en masse. On ajoute de l'alcool concentré, qui dissout l'iodure barytique et l'excès d'iode et qui laisse le sel barytique sous forme d'une poudre blanche cristalline, qu'on lave bien avec de l'alcool et qu'on sèche. Ce sel renferme 2 at. d'eau, son poids atomique est 2486,54. On mélange ce poids avec un poids atomique d'acide sulfurique hydraté étendu préalablement de 4 parties d'eau et refroidi, en n'ajoutant que de petites portions à la fois, pour éviter soigneusement que la température ne s'élève trop, ce qui pourrait décomposer l'acide. On filtre pour séparer le sulfate barytique, et l'on évapore la liqueur dans le vide sur de l'acide sulfurique, où elle se concentre considérablement. Cet acide est incolore et inodore, la saveur en est franchement acide, il se conserve à l'état liquide ainsi que l'acide hyposulfurique, avec lequel il partage à peu près la même stabilité; l'ébullition ne le décompose pas quand il est en dissolution étendue, mais à une certaine concentration il dépose du soufre tandis qu'il se forme de l'acide sulfurique dans la liqueu ; les acides sulfurique et chlorhydrique ne l'altèrent pas, mais l'acide nitrique le détruit et précipite du soufre. Il forme des sels solubles avec la majeure partie des bases, telles que les oxydes zincique, ferrique, cuivrique, plombique, etc. etc., et produit des précipités blancs dans le chlorure stanneux et le chlorure mercurique. Il précipite aussi les sels mercureux et argentique, mais les précipités sont noirs.

Le soufre ainsi que le carbone présente donc la propriété de former des acides qui renferment dans chaque atome plus de 2 at. de radical. On devrait d'après cela diviser les acides du soufre en quatre catégories, savoir : 1° en acides renfermant 1 at. de radical que nous pouvons appeler *acides monothyoniques* : ici appartiennent l'acide sulfureux, $\ddot{S}$ et l'acide sulfurique $\dddot{S}$; 2° en acides qui renferment 2 at. de radical,

acides dithyoniques, qui sont l'acide hyposulfureux $\ddot{\bar{S}}$, et l'acide hyposulfurique, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$; 3° en acide avec 3 at. de radical, ***acide trithyonique***, ici se range le nouvel acide de M. *Langlois*, S^3O^5 (Rapp. 1842, p. 34), et 4° l'***acide tétrathyonique***, S^4O^5, qui est celui dont il est question dans ce moment. Il est probable que le soufre est renfermé dans ces différentes catégories d'acides à des états allotropiques différents.

CHLORIDE SULFURIQUE ET CARBURE HYDRIQUE. M. *Chevet* (1) a trouvé que le chloride sulfurique, $S\overline{Cl}$, exposé à un courant lent de gaz élayle (CH^2) sous l'influence de la lumière solaire, produit au premier moment des vapeurs de chlorure éthylique. Quand ensuite on chauffe le chloride, la couleur passe du jaune au rouge, il devient visqueux et répand une forte odeur de ronces et de framboises. La saveur en est douce au premier instant et ensuite elle devient piquante. Au bout de 24 heures il dépose des cristaux aciculaires bruns, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'alcool en extrait une petite quantité, d'un liquide rouge et oléagineux qui reste après l'évaporation de l'alcool. Les cristaux qui se forment ont une couleur brun clair de chocolat, mais ils deviennent incolores sur du papier joseph, qui absorbe une huile très volatile. Ils se laissent enflammer, brûlent avec une flamme claire et répandent l'odeur de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique ne les altère pas, mais la potasse caustique se colore en jaune et laisse un résidu jaune et gluant qui a une odeur de concombre, ainsi que la dissolution.

Le liquide rouge dans lequel les cristaux se déposent, se sépare au contact de l'eau en deux couches dont l'une surnage et dont l'autre gagne le fond du vase. L'alcool n'en dissout qu'une faible quantité, et l'eau précipite de la dissolution alcoolique une poudre rouge corinthe. Après l'évaporation elle laisse un liquide rouge qui paraît inaltéré. En chauffant ce liquide rouge dans un appareil distillatoire, il donne un produit volatil et oléagineux, jaunâtre et doué d'une odeur âcre et piquante.

Le chloride sulfurique donne lieu à une réaction violente avec l'huile de naphte et avec l'essence de térébenthine purifiée; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme une masse noire et visqueuse, simultanément avec un liquide brun-rouge qui paraît être d'une nature différente dans les deux cas.

Ces recherches sur la réaction du chloride sulfurique sur le carbure hydrique, ont été interrompues par des circonstances étrangères. Il faut toutefois faire observer que ce que l'auteur appelle *bi-chloruret of sulphur* ne paraît pas être $S\overline{Cl}$, mais la combinaison $\bar{S}\overline{Cl} + S\overline{Cl}$, dont il ne connaissait probablement pas la différence.

(1) Silliman's Amer. Journ., XLII, 71.

PHOSPHORE. ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. — M. *A. Wurtz* (1) a publié des recherches sur l'acide hypophosphoreux. Il l'a préparé d'après la méthode indiquée par M. *H. Rose*, au moyen du sel plombique et de l'hydrogène sulfuré. La dissolution est inaltérable à l'air, et même dans l'oxygène, si elle est étendue. On peut la concentrer au bain-marie jusqu'à un certain point; mais dès qu'elle répand une faible odeur d'hydrogène phosphoré, il faut continuer l'évaporation dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Nous rapporterons ici les nouveaux détails suivants, qui sont venus enrichir nos connaissances. Il décompose l'acide sulfurique concentré à l'aide d'une douce chaleur, en dégageant de l'acide sulfureux et précipitant du soufre. L'acide phosphoreux se borne à dégager de l'acide sulfureux. L'hyperoxyde plombique, ajouté par petites portions dans de l'acide hypophosphoreux concentré, se convertit en phosphite plombique; quand on continue l'addition de l'hyperoxyde, le tout subit la même transformation. 2 at. de $\ddot{\mathrm{Pb}}$ et 1 at. de $\dot{\mathrm{P}}$ donnent naissance à 1 at. de $\dot{\mathrm{Pb}}^2\,\dddot{\mathrm{P}}$.

Chauffé dans une dissolution de sulfate cuivrique, il précipite du cuivre métallique et dégage de l'hydrogène. Il réduit les sels argentiques neutres, sans dégager d'hydrogène.

Les dissolutions des sels qu'il forme avec les bases, s'oxydent lentement à l'air; il se forme de l'acide phosphoreux, et non immédiatement de l'acide phosphorique.

M. *Wurtz* a analysé plusieurs de ses sels, mais j'y reviendrai plus tard. Cet acide sature, comme l'on sait, 1 atome de base; mais les sels s'emparent toujours d'une certaine quantité d'eau, et, quand cette eau représente plus de 2 atomes, on peut en chasser l'excès à l'aide d'une douce chaleur, tandis que 2 atomes d'eau ne peuvent pas en être séparés sans qu'à une certaine température il se forme de l'acide phosphorique aux dépens de l'oxygène de l'eau et de l'hydrogène phosphoré qui se dégage.

Ce fait, déjà connu auparavant, que présentent les hypophosphites sous l'influence d'une température élevée, a conduit M. *Wurtz* à une opinion différente sur la constitution de cet acide. Il rejette l'idée qu'il soit formé de $\dot{\mathrm{P}}$, et croit plutôt qu'il renferme un radical composé PH^2, combiné avec 3 at. d'oxygène $= \mathrm{P}^2\mathrm{H}^4 + 3\mathrm{O}$.

Nous verrons, d'après ce que je dirai plus bas des sulfides du phosphore, que cette nouvelle idée est erronée. De plus, $\dot{\mathrm{P}}$ se trouve si parfaitement en harmonie dans la série d'oxydation du phosphore, que son existence doit être prévue *à priori*. Il est très-possible qu'on réussisse à l'avenir à préparer les sels de cet acide par voie sèche, et par conséquent

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 318.

à l'état anhydre. Il n'y a rien d'extraordinaire à ce que ces sels, une fois combinés avec de l'eau, retiennent une portion de cette eau avec assez de force pour ne l'abandonner qu'à une température où une partie du phosphore s'oxyde à ses dépens pour former de l'acide phosphorique, tandis que l'autre partie donne naissance à de l'hydrogène phosphoré en se combinant avec l'hydrogène. Les phosphates retiennent un atome d'eau avec une telle affinité qu'ils ne le cèdent qu'à la chaleur rouge. Un phosphate chauffé modérément contient sur 1 équivalent de phosphore 2 at. de base et 1 at. d'eau, l'hypophosphite, au contraire, renferme 1 at. de base et 2 at. d'eau; dans les deux cas 3 at., circonstance qui paraît être une propriété commune au phosphore et au nitrogène de se combiner le plus souvent, sur 1 équivalent, avec 3 équivalents des corps électro-positifs. Toutes ces circonstances montrent évidemment que la nouvelle théorie sur la constitution de cet acide est tout à fait hors de propos.

Oxyde phosphorique. — J'ai remarqué que lorsqu'on expose du phosphore, présentant une surface assez grande, dans de l'air sec, où l'oxygène consommé se renouvelle petit à petit, il s'oxyde aux dépens de l'air, mais sans fumer, et sans former de l'acide phosphoreux, comme dans l'air humide. Il se transforme dans cet état de choses en une masse brune, qui est du phosphate d'oxyde phosphorique, combinaison qui se décompose au contact de l'eau, de la même manière que M. *Leverrier* l'a signalé à l'occasion d'une combinaison qu'il obtint en exposant à l'air une dissolution de phosphore dans du chloride phosphoreux.

On se procure cette combinaison plus rapidement et en plus grande quantité en introduisant du sulfide phosphorique dans un flacon contenant de l'air sec, et qu'on bouche au moyen d'un bouchon qui donne passage à un petit tube de chlorure calcique pour le renouvellement de l'air, sans y laisser pénétrer de l'humidité. L'intérieur du flacon se tapisse d'une matière brune et visqueuse qui augmente continuellement. Au bout d'une semaine on remplit complétement le flacon avec de l'eau, qui dissout la masse brune, et l'on obtient un lait d'un beau jaune, qu'on soutire au moyen d'un siphon, de manière à ne point entraîner de sulfide phosphorique restant. En portant ensuite la liqueur à + 80°, elle se clarifie, et dépose de l'hydrate d'oxyde phosphorique d'un beau jaune, qui ne contient point de soufre, qu'on lave et qu'on fait sécher à l'air. Cette méthode de préparer l'oxyde phosphorique est sans aucun doute la plus facile et la moins dispendieuse.

Combinaisons du phosphore avec le soufre. — J'ai fait des recherches (1) sur les combinaisons du phosphore avec le soufre, qui étaient, à peu d'exceptions près, inconnues jusqu'à présent.

Je vais passer en revue les résultats généraux de ces investigations. Le

(1) Kongl. Vetensk. Akad. Hand., 1842, p. 37.

soufre et le phosphore se combinent dans les mêmes proportions que l'oxygène et le phosphore. A chaque degré d'oxydation connu correspond une combinaison sulfurée dont la composition atomique est la même. Les combinaisons qui correspondent à l'acide hypophosphoreux, à l'acide phosphoreux et à l'acide phosphorique, sont des sulfides qui saturent la même proportion atomique de base, de telle façon que 1 atome de sulfide hypophosphoreux sature 1 atome de sulfo-base, tandis que le sulfide phosphoreux et le sulfide phosphorique saturent 2 atomes de base.

Tant qu'on n'expose pas le soufre et le phosphore ensemble à une température supérieure à 100°, il ne se forme ni sulfide phosphoreux ni sulfide phosphorique, mais un sulfure phosphorique dépendant de la quantité de soufre, du sulfide hypophosphoreux, ou un sur-sulfure phosphorique qui cristallise par le refroidissement dans un liquide qui est du sulfide hypophosphoreux.

Si, au contraire, on chauffe un mélange de soufre et de phosphore au delà de 100°, je n'ai pas pu déterminer le nombre de degrés, le phosphore brûle aux dépens du soufre, si ce dernier est en quantité suffisante, et forme du sulfide phosphorique. Les deux corps étant à l'état fondu et liquide au moment où le phénomène lumineux a lieu, et le produit étant en outre volatil, la combustion est accompagnée d'une explosion très-violente, et d'un phénomène lumineux très-intense. Cette opération est dangereuse, tant sous le rapport d'explosion en général que sous le rapport dés dégâts qui peuvent être occasionnés par le feu. Ceci explique donc les explosions signalées par différents chimistes pour prévenir les accidents qui peuvent arriver par la fusion d'un mélange de soufre et de phosphore, mais dont on ne connaissait pas la cause.

Le sulfure phosphorique et le sulfide hypophosphoreux peuvent être obtenus dans deux modifications isomériques différentes, dont l'une est liquide, jaune et s'oxyde à l'air en dégageant de l'acide phosphoreux, et dont l'autre est rouge et ne s'altère pas dans l'air à la température ordinaire.

Les combinaisons de phosphore et de soufre qui appartiennent à la première modification s'obtiennent simplement en fondant ensemble des proportions pesées exactement. On peut opérer cette fusion soit dans de l'eau bouillie, soit dans un tube bien bouché, mais il faut avoir soin d'attendre un moment avant de commencer à chauffer, pour que le phosphore ait le temps d'absorber l'oxygène. L'influence de cette petite quantité d'air sur le changement qu'elle occasionne dans les proportions est indifférente. La fusion s'exécute dans une niche de poêle, où la température ne dépasse pas 100°, ou bien au bain-marie ; de cette manière elle s'opère tranquillement et sans aucune espèce de danger d'explosion.

Le *sulfure phosphorique* est un liquide limpide, incolore, peu fluide et

qui se fige à quelques degrés au-dessous de 0° en présentant une masse de cristaux déliés et incolores. Il distille sans altération dans un courant de gaz hydrogène ; il n'adhère pas plus au verre que le mercure. Il fume à l'air et répand une odeur d'acide phosphoreux. Il s'enflamme ordinairement spontanément, si on l'expose à l'air dans un corps poreux qui en est pénétré. A chaud, il dissout une plus grande quantité de phosphore qui cristallise par le refroidissement ; les alcalis caustiques le convertissent, à la température ordinaire de l'air, en une dissolution d'hypophosphite et un polysulfure du radical de l'alcali, tandis que le phosphore est mis en liberté. Aux environs de 100° il dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme spontanément.

Le *sulfide hypophosphoreux* est un liquide transparent, d'un jaune pâle, qui distille sans altération dans un courant de gaz hydrogène. La vapeur de ce liquide est incolore. Il conserve sa fluidité à une température où le précédent se fige, mais à une température inférieure il se prend en une masse composée de cristaux déliés. Exposé à l'air, il fume et répand à la fois une odeur d'acide phosphoreux qui se forme à cette occasion et une odeur nauséabonde de chloride sulfurique. Dans l'air humide, il se vaporise et donne naissance, par la condensation de ses vapeurs, à un liquide fort acide qui est composé d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Quand on l'abandonne pendant long-temps à l'air dans un verre de montre, il forme une masse acide, blanche et humide, qui présente des cristaux déliés de l'hypersulfure, et qui se compose de soufre divisé dans une liqueur acide qui contient de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique. Dans l'air sec il s'oxyde aussi, ainsi qu'il a été dit page 24, et produit un corps brun qui se décompose, au contact de l'eau, en acide phosphorique, en un peu d'acide sulfurique, et en hydrate d'oxyde phosphorique d'un beau jaune qui ne se dissout pas. Les alcalis caustiques lui font subir la même décomposition, à cela près qu'il se forme une plus grande quantité de polysulfure et moins de phosphore libre. Il se combine à l'aide de la chaleur avec les sulfo-bases, sous forme anhydre, et produit un très-fort dégagement de chaleur. Une chaleur plus forte encore détruit la combinaison et met le sulfide hypophosphoreux inaltéré en liberté.

Si l'on ajoute du soufre à du sulfide hypophosphoreux et qu'on chauffe le mélange à une température située entre 30° et 100°, le soufre se dissout, si ce dernier ne dépasse pas de beaucoup le poids du sulfide, et il se dépose par le refroidissement de grands cristaux d'un jaune de soufre bien déterminé, qui ont été décrits auparavant par M. *Dupré* (Rapp., 1841, p. 31). Ces cristaux fument à l'air et sont imprégnés de la liqueur mère, dont on peut les débarrasser en les exposant à une atmosphère qu'on maintient au maximum d'humidité, où elle peut s'oxyder. Ils ne sont pas composés de P+3S, ainsi que M. *Dupré* l'a signalé, mais

de $P+12S$, et représentent un hypersulfure analogue à l'hypersulfure cristallisé de l'arsenic.

Les combinaisons de soufre et de phosphore à l'état de la modification solide se forment quand on soumet le sulfide hypophosphoreux à l'influence d'une température plus élevée et d'un carbonate alcalin ou d'une sulfo-base puissante.

Le *sulfure phosphorique rouge* s'obtient en chauffant, à une température qui ne soit pas trop élevée, dans un tube à réaction fermé par un bouchon qu'on a soin de ne pas enfoncer fortement, un mélange d'une petite quantité de sulfide hypophosphoreux avec du carbonate sodique anhydre. La manière la plus convenable de chauffer le tube est de le placer sur un bain de sable, sur lequel on met une capsule en métal remplie d'eau qu'on maintient en ébullition uniforme. Par la décomposition d'une partie du sel sodique, il se forme du sulfo-phosphite sodique et du sulfure phosphorique, qui, sous l'influence de la masse alcaline, se colore peu à peu en rouge à partir de la partie inférieure. L'opération dure quelques heures; quand on trouve que la masse ne rougit plus dans la partie supérieure, on laisse refroidir le tube, on le coupe un peu en-dessous du bord rouge supérieur, et on le laisse tomber immédiatement dans l'eau pour empêcher la masse mise à nu de s'enflammer. Une poudre d'un beau rouge cinabre foncé gagne le fond du vase; l'eau ne la dissout pas, on la lave et on peut la sécher à l'air en l'étendant en couche mince. Quand elle est en masse, elle s'enflamme facilement. Elle ressemble à l'oxyde phosphorique qui se forme, conjointement avec de l'acide phosphorique, par la combustion du phosphore. Chauffée dans un appareil distillatoire, traversé par un courant d'hydrogène, elle fonce de plus en plus et finit par paraître noire, mais elle reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Quand on la chauffe plus fortement, elle se volatilise sans fondre, et ce qui se condense est du sulfure phosphorique liquide à l'état de la première modification.

Le *sulfide hypophosphoreux* s'obtient, à l'état de la seconde modification, en chauffant, dans un appareil rempli de gaz hydrogène, un mélange de sulfide hypophosphoreux liquide et de sulfure manganeux anhydre et poreux, préparé par voie humide et chauffé préalablement dans un courant de gaz sulfide hydrique. La combinaison s'exécute avec violence et avec une élévation de température très-rapide, qui fait distiller l'excès de sulfide hypophosphoreux. Il faut ensuite soumettre le résidu lui-même à la distillation, mais à une chaleur très-modérée, parce que le sulfure manganeux abandonne facilement le sulfide hypophosphoreux. On obtient ainsi une combinaison vert-jaunâtre, que l'on traite par de l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, le liquide dissout du chlorure manganeux, et le sulfide hypophosphoreux

reste sous forme d'une poudre rouge-orange insoluble qu'on n'a plus qu'à laver et à sécher.

A l'état sec, elle est orange, légèrement rougeâtre; elle ne s'enflamme que vers 80°, brûle avec une flamme analogue à celle du phosphore, et répand une abondante fumée. La distillation sèche la fait passer par les mêmes phases que le sulfure; elle noircit, se volatilise sans fondre, et le produit de la distillation est du sulfide hypophosphoreux liquide et jaune. L'ammoniaque en dissout une faible quantité et prend une couleur jaune; les acides la précipitent inaltérée de cette dissolution. Elle se dissout également en faible proportion dans la potasse caustique, mais la partie dissoute est du sulfide phosphoreux; il se dégage, pendant l'opération, de l'hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme pas spontanément.

En soumettant au même traitement du sulfure zincique, préparé par voie humide et chauffé ensuite dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient une combinaison qui a une couleur rouge de minium; cette combinaison se décompose par l'acide chlorhydrique en sulfure zincique qui se dissout, et en un corps insoluble d'une belle couleur rouge de minium, qui s'enflamme à l'air vers 50° et dont la composition est représentée par P^2S+PS, c'est-à-dire 1 at. de sulfide hypophosphoreux et 1 at. de sulfure phosphorique, l'un et l'autre à l'état de la modification rouge. La combinaison zincique, quand elle est convenablement saturée, est composée de $\acute{Z}nP^2S+\acute{Z}nPS$. Elle se comporte comme les précédents à la distillation dans une atmosphère d'hydrogène, et produit une combinaison correspondante à l'état de la modification liquide.

On sait que le phosphore existe dans plusieurs modifications allotropiques, dont les plus caractéristiques sont les suivantes : 1° le phosphore ordinaire, cristallin à froid, presque incolore, demi transparent, et qui se distingue par les fumées qu'il répand dans l'air et son oxydation lente dans ce milieu; 2° la modification rouge, qui résulte de l'exposition du précédent à la lumière solaire, même dans le vide barométrique; celle-ci ne fume ni ne s'oxyde à l'air et passe sous l'influence de la distillation à l'état de la modification ordinaire. On voit, par conséquent, d'une manière parfaitement évidente, que les combinaisons sulfurées liquides renferment la première modification, et que les combinaisons rouges au contraire renferment la seconde modification.

Si l'on reporte ces considérations sur les autres combinaisons isomériques du phosphore, on n'hésitera pas à admettre que l'oxyde phosphorique jaune, qui se forme à la température ordinaire de l'air, contient le phosphore ordinaire; et que l'oxyde rouge foncé, qui se forme conjointement avec de l'acide phosphorique quand le phosphore brûle dans l'air, renferme la modification rouge.

On mettra difficilement en doute que l'acide phosphorique, qu'on

obtient au moyen du phosphore et de l'acide nitrique, renferme le phosphore ordinaire : d'où il résulte très-probablement que l'acide pyrophosphorique est l'acide du phosphore rouge au maximum d'oxydation.

Nous possédons deux gaz hydrogènes phosphorés ; celui qui s'obtient en traitant le phosphore ordinaire par une lessive de potasse nous montre, par la propriété qui le caractérise de s'enflammer spontanément, qu'il contient le phosphore ordinaire. L'autre gaz, qui ne possède pas la propriété de s'enflammer spontanément, doit, au contraire, renfermer la modification rouge ; car on l'obtient en chauffant à une douce chaleur les combinaisons sulfurées rouges dans une lessive de potasse, ou bien en exposant le gaz qui s'enflamme spontanément à la lumière directe du soleil, qui exerce la même influence sur le phosphore contenu dans le gaz que sur le phosphore ordinaire à l'état isolé. M. *H. Rose* a découvert deux modifications isomériques du nitrure de phosphore : l'une s'obtient à froid, elle est incolore et reste incolore quand on la chauffe ; l'autre se prépare à l'aide de la chaleur, elle est peu colorée, mais elle devient plus foncée et enfin noire quand on la chauffe, et reprend sa couleur claire par le refroidissement, circonstance qui indique la présence du phosphore rouge comme dans les combinaisons sulfurées.

Ces différents rapprochements confirment ce que j'ai dit dans le Rapport 1840, p. 7, sur les modifications isomériques, savoir : qu'elles ne sont pas toujours dues à un groupement différent des atomes, mais aussi à l'état allotropique différent dans lequel se trouve l'un des éléments ou tous les deux, ce qui n'empêche en aucune façon l'isomorphie d'avoir lieu également. Le phosphore, par conséquent, a non-seulement constaté cette importante circonstance, mais il présente en même temps la propriété remarquable de nous permettre de distinguer avec quelque sécurité l'état allotropique dans lequel se trouve le phosphore dans chacune des modifications isomériques.

Dans ce qui précède j'ai passé sous silence l'acide métaphosphorique, parce que je ne l'envisage pas comme une modification isomérique particulière de l'acide phosphorique, mais comme une combinaison d'acide pyrophosphorique avec de l'acide phosphorique anhydre, exactement selon l'exemple que présente l'acide tartrique dans ses deux états d'acide tartralique et d'acide tartrélique (Voy. Rapp. 1839, p. 371-377, Ed. S.). La meilleure preuve en faveur de cette opinion se trouve dans les analyses qui ont été faites pour déterminer la composition des métaphosphates : les uns renferment 1 at. d'acide anhydre sur 1 at. de pyrophosphate, d'autres renferment la même quantité de l'acide anhydre sur 2 at. de pyrophosphate.

Le *sulfide phosphoreux* s'obtient en chauffant un mélange de 1 at. d'hyposulfophosphite manganeux et de 2 at. de soufre dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du sulfure manganeux ; ou bien aussi en sublimant un mélange de sulfide hypophosphoreux

rouge avec 2 at. de soufre. La combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui volatilise immédiatement une petite quantité du mélange, mais il n'y a aucun danger. Le sulfide phosphoreux, tel qu'on l'obtient par la sublimation, est amorphe, jaune-pâle et transparent; il se conserve long-temps à l'état mou, comme Sγ, et devient opaque par la solidification. Quand on l'expose à l'air humide, le phosphore qui y est contenu s'oxyde très-rapidement, et l'on obtient un mélange de soufre et d'acide phosphorique liquide. Il ne fume ni ne luit dans l'obscurité. Les alcalis caustiques et carbonatés le dissolvent facilement; dans le dernier cas il se dépose du soufre. La dissolution dans les premiers, traitée par des acides, le reproduit sous forme de précipité.

Le *sulfide phosphorique* se prépare de la même manière que le précédent, mais on prend 4 at. de soufre. La combinaison du sulfide hypophosphoreux rouge avec le soufre s'effectue avec un dégagement de chaleur un peu plus intense, mais néanmoins sans danger. Le sulfide phosphorique cristallise, soit par le refroidissement quand il est à l'état liquide, soit par une sublimation lente. Il est jaune-pâle. Les cristaux sont demi-transparents, peu colorés, et quelquefois striés dans le sens de la longueur. Il se dissout avec la plus grande facilité dans les alcalis caustiques et carbonatés, mais il en est complétement décomposé, de manière que les acides ne précipitent de sa dissolution que du soufre, celui-ci même en très-faible proportion relativement à la quantité qui est en dissolution.

Je reviendrai aux sulfosels de ces sulfides à l'occasion des sels.

CHLORE; SON POIDS ATOMIQUE. — Les auteurs de la révision des poids atomiques, qui se préparaient à trouver des multiples entiers du poids de l'équivalent de l'hydrogène, ont aussi fait de nouvelles expériences sur le poids équivalent du chlore. Les opinions de M. *Dumas* à cet égard, ont déterminé M. *Marignac* (1) à faire quelques expériences, qu'il communiqua, au mois d'avril 1842, à l'Académie des Sciences de Paris. Il faisait passer du gaz acide chlorhydrique sur de l'oxyde cuivrique pesé et chauffé à une température assez élevée, et recueillait et pesait l'eau, tout en déterminant aussi le poids du chlorure cuivrique formé. Le résultat du calcul de ces expériences conduisit exactement à 450 pour le poids équivalent du chlore, c'est-à-dire 36 fois le poids de l'équivalent de l'hydrogène.

M. *Laurent* (2) communiqua, à peu près à la même époque, à la même Académie, un travail sur le poids équivalent du chlore, dans lequel il s'était proposé de déterminer si ce poids est réellement un multiple entier de celui de l'équivalent de l'hydrogène. Il suivit dans ce but une

(1) Comptes-rendus, t. xiv, p. 570.
(2) Ibid., p. 456.



route différente : il analysa le corps qu'on obtient en traitant du chloride naphtalique, $C^{10}H^8 + 4 Gl$, par une nouvelle quantité de chlore ; 2 at. d'hydrogène de 2 at. du chloride $= C^{20}H^{16}Cl^8$, sont chassés et remplacés par 2 at. de chlore : d'où il résulte la nouvelle combinaison $C^{20}H^{14}Gl^{10}$. Trois analyses ont donné :

Carbone. . . .	39,47	39,41	39,39
Hydrogène. . .	2,31	2,30	2,33
Chlore.	58,22	58,29	58,28

Il est évident que dans le calcul de ces analyses le poids atomique du chlore exerce une certaine influence sur la quantité de carbone, de telle façon que, si l'on prend un nombre trop élevé ou trop faible pour le premier, on obtiendra, par le calcul, une quantité de carbone trop faible ou trop considérable ; ce qui doit être pris en considération, puisque le poids atomique du carbone est connu actuellement avec une si grande approximation que la différence est sans influence appréciable. L'ancien poids équivalent du chlore est compris entre 35 et 36 fois celui de l'hydrogène, savoir : 442,65 ; d'ailleurs on a $H \times 35 = 437,5$, et $H \times 36 = 450$. Les nombres suivants représentent le résultat du calcul :

	$Gl = 437,5$	$Gl = 442,65$	$Gl = 450$
Carbone. . . .	39,73	39,468	39,088
Hydrogène. . .	2,32	2,302	2,280
Chlore.	57,95	58,230	58,632

On voit de là que ce sont seulement ceux qui ont été obtenus au moyen de l'ancien poids atomique qui s'accordent avec le résultat de l'analyse.

M. *Marignac* (1) recommença plus tard ses expériences et résolut de suivre exactement la même méthode que j'avais suivie trente ans auparavant pour déterminer le poids atomique du chlore. Ses recherches, selon toute apparence, ont été exécutées, en faisant abstraction de toute opinion préconçue sur le résultat qui en ressortirait, avec une exactitude consciencieuse, et avec une scrupuleuse attention pour éviter toutes les circonstances qui pouvaient introduire des erreurs ; son travail semble donc mériter une entière confiance.

Je rapporterai ici un résumé succinct de ses expériences.

Il purifia du chlorate potassique par des cristallisations réitérées. Le sel pur réduit à l'état de poudre très-fine fut introduit dans un vase de verre pesé, et où la décomposition devait en être opérée ; il plaça ensuite l'appareil dans un bain d'huile, qu'il maintint pendant long-temps à une température de 250° ; après quoi il le pesa de nouveau et l'exposa à la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 11.

température nécessaire pour chasser l'oxygène, puis le porta au rouge. Il arrive ordinairement, dans cette opération, que le gaz qui se dégage est troublé par une poussière fine qui l'accompagne, et qui augmenterait le poids de l'oxygène si elle était entraînée. Cette poussière est due à des particules de sel très-ténues que les bulles de gaz qui éclatent projettent, et qui, si elles sont très-fines, n'ont pas le temps de se déposer avant que le gaz arrive dans le tube de dégagement. Pour obvier à cet inconvénient, il fit passer le gaz par un long tube qui était étiré à un endroit où il tassa un bouchon d'amiante calciné à travers lequel le gaz filtrait (1). Cette sublimation mécanique, qui est si difficile à éviter, rend ces expériences un peu incertaines, en ce que la poussière n'est pas seulement composée de chlorure potassique, mais parce qu'elle contient aussi du chlorate potassique qui ne se décompose pas; toutefois la quantité en est si petite qu'elle exerce peu d'influence sur le résultat. M. *Marignac* trouva en outre que le gaz oxygène qui se dégage n'est pas absolument exempt de chlore; car en le recueillant à la sortie dans de l'ammoniaque caustique, il obtint, sur 30 grammes de chlorure potassique, un précipité de chlorure argentique pesant 3 milligrammes; mais même cette source d'erreur est sans influence appréciable.

M. *Marignac* fit sept expériences, dans lesquelles il employa chaque fois entre 50 et 70 grammes de chlorate potassique qui lui donnèrent, à de légères variations près, entre 39,155 et 39,167 p. 100 de gaz oxygène; de là il admet en définitive le nombre 39,161, qui avait été obtenu dans deux expériences. J'avais obtenu 39,15. Nous avons déjà vu dans ce qui précède, p. 7, que les expériences de M. *Pelouze* coïncident avec celles de M. *Marignac* et les miennes. Ces expérienees conduisent, pour le poids atomique du chlorure potassique, à 932,14, et les miennes à 932,368.

M. *Marignac* a fait également quelques expériences sur l'hyperchlorate potassique, dans le but de contrôler les premières, et a obtenu 49,173, 49,174 et 49,175 p. 100 de gaz oxygène; ce qui conduit pour le poids atomique du chlorure potassique à 932,577, nombre qui s'approche autant que possible de celui que j'ai obtenu. Il trouva cependant que le chlorure potassique produit par ce sel, contenait constamment une trace d'oxyde ferrique qui ne se dissolvait pas en reprenant le chlorure par l'eau. Après la publication du mémoire, il commmuniqua dans une note, qu'il avait réussi plus tard à enlever cette impureté à l'hyperchlorate po-

(1) Je me suis servi dans mes expériences d'un couvercle de papier à filtre, que je pliais et que j'attachais à l'extrémité d'un tube de manière à former une espèce de sac cylindrique au travers duquel le gaz devait filtrer. Avant l'expérience, on enfonçait ce tube dans un tube plus large, auquel il joignait hermétiquement, qui donnait issue au gaz, et avec lequel on le séchait et le pesait.



tassique, qui probablement était due à du ferrate potassique, en versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans la dissolution du sel, et en y plongeant du fer métallique qui réduisait le fer renfermé dans le sel à l'état de chlorure ferreux. Ce dernier, restant dans l'eau-mère à la cristallisation, laissa les cristaux parfaitement exempts de fer. Le sel ainsi purifié donna dans une seule expérience 489,916 p. c. de gaz oxygène, ce qui correspond à 932,14 pour le poids atomique du chlorure potassique. On peut toutefois observer que l'on ne conçoit pas trop la raison pour laquelle le sel exempt de fer doit donner moins d'oxygène que celui qui en est faiblement souillé ; car, quand bien même l'acide ferrique serait $\overline{Fe} O^7$, il devrait donner moins d'oxygène que l'acide hyperchlorique, puisque 2 at. de chlore pèsent 442,65, et que 2 at. de fer pèsent 678,4. Cette dernière expérience ne peut donc pas être prise en considération.

Pour arriver au poids atomique du chlore, il restait encore deux analyses à faire, savoir : à déterminer la composition du chlorure argentique et la quantité de chlorure argentique que fournit un poids donné de chlorure potassique.

Il trouva que 100 p. d'argent donnent 132,74 p. de chlore ; la moyenne de mes expériences est 132,75.

Il obtint en outre sur 100 p. de chlorure potassique 192,33 à 192,34 p. de chlorure argentique ; j'avais obtenu 192,4.

M. *Marignac* obtient, en calculant le poids atomique du chlorure potassique, d'après l'analyse du chlorate potassique, le nombre 932,14 ; d'où il résulte que la quantité de chlore contenue dans le chlorure argentique correspondant trouvé, est 442,14, nombre qui représente le poids atomique du chlore et qui conduit à 490 pour le poids atomique du potassium. Mes expériences ont donné pour le chlore le poids atomique 442,651, et pour le potassium 489,916. De là il calcule le poids atomique de l'argent à 1350 ; mes expériences donnent 1351,6.

M. *Marignac* a obtenu ces résultats en calculant le chlorure argentique correspondant au chlorure potassique, d'après celle de ses expériences qui lui en a fourni le moins, savoir, 192,33 ; si l'on prend la moyenne entre les deux résultats, ce qui est bien plus exact, on obtient 192,335. Ce qui prouve le mieux à quel point sont petites les erreurs d'observations dont dépendent les derniers chiffres des poids atomiques, sont les poids qui correspondent à ce dernier nombre :

Le poids équivalent du chlore devient. .	442,198
Le poids atomique du potassium.	489,954
Id. de l'argent.	1350,630

Il est probable qu'on ne pourra jamais atteindre une certitude entière à l'égard du poids atomique véritable d'aucun corps ; mais, puisqu'on s'en

3



est approché assez pour que les oscillations des expériences soient aussi insignifiantes que celles que nous avons sous les yeux, il est indifférent pour l'usage qu'on en fait dans la science de choisir l'une ou l'autre de ces oscillations, pourvu toutefois que tout le monde adopte le même nombre. — Ces expériences montrent, en attendant, que ni le poids atomique du chlore ni celui du potassium ne sont des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène; mais celui de l'argent s'en rapproche sensiblement.

Solubilité du chlore dans l'eau. — M. *Pelouze* (1) a examiné la solubilité du chlore dans l'eau à des températures différentes. Il a trouvé qu'il est plus soluble qu'on ne l'a cru jusqu'ici; pour s'en assurer il suffit, pendant la saturation du liquide, de laisser ce dernier en repos absolu jusqu'à ce que tout l'air atmosphérique contenu dans la partie du flacon non-occupée par l'eau, soit entièrement remplacé par du chlore. Si l'on agite le liquide qui renferme du chlore, tandis qu'il y a encore de l'air dans le flacon, l'eau absorbe l'air et rend le chlore avec une rapidité étonnante dans le rapport direct de leur solubilité; il n'y a guère d'autre gaz qui soit chassé aussi facilement par l'air que le chlore.

Il a déterminé la quantité de chlore dissous, par la méthode connue de Gay-Lussac, au moyen de l'acide arsenieux (Rapp. 1836, p. 157, Éd. S.). 100 volumes d'eau dissolvent les volumes de gaz chlore qui suivent aux températures ci-jointes :

175	à	180	v. à la température de	0°
270	—	275	—	+ 9
270	—	275	—	10
250	—	260	—	12
250	—	260	—	14
245	—	250	—	14 (*)
200	—	210	—	30
155	—	160	—	40
115	—	120	—	50
60	—	65	—	70

La dissolution saturée est jaune-verdâtre.

Acide hypochloreux. — *Gay-Lussac* (2) a fait une recherche sur l'acide hypochloreux, dont le but principal était de prouver que la puissance décolorante dont il est doué, est égale à celle de la quantite de chlore qui a été nécessaire pour lui donner naissance; c'est-à-dire que 1 atome de $\dot{\text{Ꞓl}}$ a la même puissance décolorante que 2 Ꞓl.

(1) L'Institut, n° 473, p. 11.

(*) Ce chiffre est évidemment une faute d'impression.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 153.

Il a trouvé que cet acide se forme avec la plus grande facilité, à l'état liquide, en faisant passer du chlore gazeux dans de l'oxyde mercurique bien pulvérisé et délayé dans l'eau : l'eau dissout du chlorure mercurique et l'acide hypochloreux ; et s'il y a un excès d'oxyde, ce dernier se combine avec une partie du chlorure pour former le chlorure basique noir, que l'on connaît. M. *Gay-Lussac* a confirmé en outre la composition qu'on lui attribuait, d'après les expériences de M. *Balard*. Il a décrit un essai qu'il a fait pour l'obtenir à l'état de gaz, en faisant passer du gaz chlore sec sur de l'oxyde mercurique sec ; il se forme du chlorure mercurique et un gaz incolore qu'il considérait comme le gaz de l'acide hypochloreux, mais qui n'est autre chose que de l'oxygène, d'après les expériences subséquentes de M. *Pelouze*. Il a examiné aussi l'effet de l'ébullition sur une dissolution saturée de cet acide dans l'eau : une partie se décompose en acide chlorique et chlore ; et si l'on soumet une dissolution saturée à la distillation, en fractionnant les produits, il passe avec le premier dixième de l'eau $\frac{1}{4}$ d'acide hypochloreux, avec le second un peu plus de $\frac{1}{5}$, avec le troisième $\frac{1}{6}$, et ainsi de suite en diminuant, de manière que lorsqu'on n'a plus que le dernier dixième d'eau il n'y reste plus d'acide hypochloreux.

M. *Pelouze* (1) a communiqué une recherche plus importante encore sur cet acide. Il a trouvé que l'oxyde mercurique rouge ordinaire, qui produit de l'acide hypochloreux avec le chlore, en présence de l'eau, ne donne autre chose que du chlorure mercurique et du gaz oxygène quand l'un et l'autre sont anhydres ; tandis que l'oxyde mercurique jaune, préparé par la potasse, est la substance propre pour obtenir l'acide hypochloreux. L'action réciproque du chlore et de cet oxyde est si vive que la combinaison est accompagnée d'un phénomène lumineux qui détruit l'acide hypochloreux lorsqu'on ne prend pas les précautions nécessaires pour empêcher l'échauffement. Si l'on chauffe préalablement l'oxyde mercurique jaune à 280° ou 300°, il perd presque toute l'énergie qu'il possède quand il n'a pas été chauffé, et on peut s'en servir en toute sûreté, sans craindre une réaction trop vive.

La méthode que M. *Pelouze* a employée pour préparer cet acide à l'état gazeux consiste à remplir un tube de verre d'oxyde mercurique jaune, chauffé comme il a été dit, et a y faire passer un courant lent de chlore sec et pur qui transforme l'oxyde petit à petit en chlorure mercurique et donne naissance à de l'acide hypochloreux qui se dégage par l'autre extrémité du tube qu'on a eu soin d'effiler, de courber et d'introduire dans un flacon bien sec, au fond duquel le gaz se rassemble en vertu de sa pesanteur, et chasse peu à peu l'air atmosphérique comme le fait le chlore. Si l'on veut avoir le gaz en dissolution dans l'eau, on en verse dans le flacon, et l'on prolonge l'opération jusqu'à ce que l'eau en soit saturée.

(1) L'Institut, n° 473, p. 9.

Le gaz acide hypochloreux est coërcible, même sans pression, par le simple refroidissement, de telle manière qu'il se condense sous forme de liquide quand on fait arriver le gaz dans un petit ballon à long col, qu'on entoure d'un mélange de neige ou de glace et de sel marin, qui produit une température de —20°.

Ce liquide est rouge comme le sang artériel. Il répand une odeur qui rappelle à la fois le chlore et l'iode; mais elle est beaucoup plus forte que celle de ces derniers et attaque les yeux très-douloureusement. Il ne reprend sa forme gazeuse qu'entre + 17° et 20°. Le gaz est d'une couleur jaune-rougeâtre qui ne peut pas être confondue avec celle du chlore. Il y a du danger à le respirer, même en petite quantité, et il excite une toux qui occasionne souvent un crachement de sang.

L'acide hypochloreux liquide fait facilement explosion, même à —20°, bien qu'il ne reprenne sa forme gazeuse qu'au-dessus de + 17°. Quand on fait un trait de lime dans un tube qui en contient, il explosionne par l'ébranlement occasionné : il y a également du danger à le verser d'un vase dans un autre. Cette explosion n'est pas due uniquement à une volatilisation, mais à la décomposition de l'acide en gaz chlore et gaz oxygène. L'arsenic, le phosphore et le potassium s'oxydent, souvent avec explosion, quand on en introduit dans l'acide liquide ou dans le gaz. L'antimoine en poudre très-fine produit le même phénomène; mais quand il est en petits grains à surface brillante et cristalline, il n'en est pas attaqué, et l'on peut en séparer l'acide liquide par la distillation.

Le gaz acide hypochloreux se décompose, du reste, sous l'influence d'une très-faible élévation de température. Souvent il y a explosion; d'autres fois les éléments se séparent tranquillement et sans bruit. Il est doué d'une beaucoup plus grande solubilité dans l'eau qu'on ne l'admettait généralement. M. *Pelouze* a observé que l'eau à 0° peut en dissoudre jusqu'à 200 fois son volume; or, comme la densité du gaz est 2,977 et qu'un litre de gaz pèse 3,864 grammes, il en résulte que cela correspond sur 100 parties d'eau, en poids, à 77,364 parties d'acide hypochloreux, ou bien à 1 poids atomique d'acide hypochloreux et 6 poids atomiques d'eau. Cette dissolution possède la même couleur que le gaz, et un pouvoir décolorant qui correspond à 400 fois son volume de chlore.

M. *Pelouze* a été conduit, par quelques considérations relatives au fait que l'oxyde mercurique rouge préparé par voie sèche, ainsi que celui qui résulte de la calcination du nitrate, ne produisent pas d'acide hypochloreux sans la présence de l'eau, à admettre que cela est dû à l'état cristallin, qui n'existe pas du tout dans la préparation par voie humide, et rappelle à cette occasion l'exemple cité de l'antimoine en grains cris-

tallins, qui n'exerce aucune influence sur la composition de l'acide hypochloreux, tandis que, sous forme de poudre fine, il le décompose avec violence. Il a observé que, lorsqu'on expose le même poids de ces deux espèces d'oxyde mercurique à une température élevée, mais la même pour tous deux, l'oxyde préparé par voie humide est en entier converti en mercure et gaz oxygène, tandis qu'il n'y a qu'une très-petite portion de l'autre qui éprouve cette décomposition. Il a ajouté, en outre, quelques autres exemples qui prouvent que le groupement cristallin des particules s'oppose aux changements chimiques avec une force qu'on ne retrouve pas dans les corps amorphes.

M. *Gay-Lussac* (1) a objecté à cette observation, qu'il n'est pas exact d'attribuer une action chimique à la texture cristalline. Les particules des corps cristallisés sont plus rapprochées que dans un corps tout à fait amorphe, et l'on peut, au moyen de la pulvérisation, donner aux premiers le même état de division qu'aux seconds : d'où il résulte évidemment que ce qui s'oppose à une réaction plus vive dans le premier cas, n'est qu'une action mécanique. Tandis que le chlore pénètre instantanément tout l'oxyde précipité à l'état amorphe, il n'agit que sur la surface de chaque grain de l'oxyde cristallisé et pulvérisé, et l'intérieur en est préservé. M. *Gay-Lussac* a trouvé en outre que, lorsqu'on chauffe les deux espèces d'oxydes dans des cornues placées dans un bain de métal, la réduction commence pour tous deux au même instant et s'arrête également quand la température baisse, de sorte que, quand bien même l'un des deux exigerait plus de temps pour accomplir la réduction, la température où il y a décomposition est la même pour tous deux.

On peut ajouter à cela une autre cause de différence qui a échappé à l'attention de ces chimistes. Nous avons vu, dans ce qui précède, qu'il existe une différence entre les combinaisons du phosphore avec le soufre et l'oxygène, selon que la température à laquelle la combinaison s'est opérée a été plus ou moins élevée, et nous savons qu'il existe une différence semblable entre l'oxyde mercurique rouge et l'oxyde jaune. Il est donc assez probable que la même différence existe aussi entre l'oxyde mercurique rouge et le jaune.

Acide chloreux. — M. *Millon* (2) a enfin réussi à préparer à l'état isolé l'acide chloreux, qu'on connaissait depuis long-temps dans ses combinaisons avec la potasse et la soude, dans les liqueurs décolorantes qui précèdent la formation du chlorate potassique, bien que l'existence en ait été fortement discutée.

La méthode qu'il a suivie pour le préparer est aussi ingénieuse que

(1) L'Institut, n° 476, p. 41.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII, 363; l'Institut, n° 456, p. 330.

simple. Il dissout dans une dissolution d'acide chlorique dans l'eau un poids d'acide arsenieux équivalant à la quantité d'acide chlorique qui y est renfermée ; $ClO^5 + AsO^3$ produisent $AsO^5 + ClO^3$, l'acide arsenique reste dans la liqueur, et l'acide chloreux se dégage à l'état de gaz à l'aide d'une douce chaleur.

Il n'est cependant pas nécessaire de préparer d'abord l'acide chlorique ; il suffit de mélanger par la trituration 20 parties de chlorate potassique pulvérisé et 15 parties d'acide arsenieux également pulvérisé avec un peu d'eau, et d'ajouter ensuite un mélange de 60 parties d'acide nitrique pur de 1,527 D et de 20 parties d'eau. L'acide nitrique dissout l'acide arsenieux et une partie du chlorate, dont l'acide chlorique se convertit en acide chloreux, et cette réaction continue jusqu'à ce que la décomposition soit achevée. On verse le tout dans un ballon de verre, que l'on remplit presque jusqu'au col pour y laisser le moins d'air possible ; on adapte à l'ouverture un tube de dégagement pour le gaz, et on le chauffe au bain-marie à 40° ou 50°, en ayant la plus grande précaution de ne pas dépasser 50°, parce que quelques degrés de plus pourraient facilement donner lieu à une explosion qui ferait sauter le ballon. Le dégagement de gaz est lent ; on peut recueillir le gaz, comme pour le précédent, dans un flacon sec, ou bien le faire passer dans de l'eau jusqu'à la saturation.

On peut également l'obtenir en opérant de la même manière sur 1 partie d'acide tartrique, 4 parties de chlorate potassique, 6 parties d'acide nitrique et 8 parties d'eau ; mais, dans ce cas, il est mélangé de gaz acide carbonique.

La couleur du gaz acide chloreux est d'un jaune verdâtre foncé. L'odeur en est très-différente de celle de l'acide hypochloreux ; elle produit une grande irritation dans la gorge et dans les poumons. Il décolore et détruit la couleur de l'indigo bleu soluble, mais il est sans action sur l'acide arsenieux, ainsi que l'indique sa préparation ; on ne peut donc pas employer l'acide arsenieux comme substance chlorométrique dans les occasions où l'acide chloreux peut agir comme agent décolorant. Il forme par la condensation un liquide rouge, moins foncé toutefois que l'acide hypochloreux, et exige pour la liquéfaction une température plus basse. A + 57°, il se décompose en gaz chlore et oxygène avec une légère secousse. L'eau n'en dissout à + 20° que 6 fois son volume. La dissolution a une couleur jaune d'or foncé, une saveur caustique, et elle produit dans peu d'instants sur la peau une tache jaune, comme l'acide nitreux. Une quantité plus faible d'acide chloreux donne à l'eau une couleur verdâtre ; le pouvoir colorant qu'il exerce sur l'eau est si intense, qu'une seule bulle de gaz suffit pour communiquer une couleur appréciable à un litre d'eau. La lumière du soleil décompose le gaz ainsi que la dissolution dans l'eau. Le gaz sec

est sans action sur les métaux, même sur le zinc; le mercure liquide seul l'absorbe sans laisser de résidu. En dissolution dans l'eau, au contraire, il oxyde les métaux, et l'on obtient tantôt des chlorures basiques, tantôt des mélanges de chlorate et de chlorure; l'or, le platine et l'antimoine résistent néanmoins à cette action. Il se combine avec les oxydes métalliques, et donne des combinaisons de différente nature. Il jouit de la propriété singulière de ne pas se combiner immédiatement avec les alcalis caustiques ou les terres alcalines quand on les mélange ensemble, ni même quand on agite le mélange. Souvent il s'écoule jusqu'à vingt minutes avant que la combinaison s'effectue; la couleur disparaît, et la liqueur renferme ensuite un chlorite. Il forme, avec la baryte et la soude, des bichlorites dont la dissolution est rouge foncé, mais qui ne peuvent pas être obtenus à l'état cristallisé. Plusieurs chlorites solubles ne supportent pas d'être évaporés au delà d'une certaine concentration sans se décomposer. Les sels barytique, strontique, plombique et argentique peuvent être obtenus cristallisés. L'acide nitrique étendu décompose tous les chlorites et en chasse l'acide chloreux.

M. *Millon* a analysé le gaz acide chloreux et le sel argentique, et a trouvé que l'acide chloreux est composé de 1 équivalent de chlore et de 3 atomes d'oxygène $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$, comme on l'a admis jusqu'à présent. Quant a sa capacité de saturation, 1 atome d'acide chloreux sature 1 atome de base.

Il n'est décomposé que par un très-petit nombre de matières organiques.

Le composé appelé oxyde de chlore, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$, produit, quand on le recueille dans de la potasse caustique, des poids atomiques égaux de chlorate et de chlorite potassique.

Préparation de l'acide hyperchlorique. — M. *Nativelle* (1) a indiqué la méthode suivante pour la préparation de l'acide hyperchlorique : on mélange, dans une cornue, 2 parties d'acide sulfurique pur et concentré avec 500 parties d'hyperchlorate potassique également pur et pulvérisé, et l'on distille le mélange à $+ 150°$; l'acide hyperchlorique distille et cristallise dans le col de la cornue. On risque toujours, de cette manière, d'avoir une perte occasionnée par la décomposition facile à laquelle l'acide est sujet, ainsi que l'a signalé M. *Sérullas*. Il vaut mieux, dans ce but, mélanger préalablement l'acide sulfurique avec un dixième de son poids d'eau. Aussitôt qu'on aperçoit que le sel est dissous et que l'acide hyperchlorique se dégage, il faut diminuer la chaleur et maintenir le mélange à 140°, qui est le point d'ébullition de

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 405.

l'acide hyperchlorique. On ménage soigneusement la distillation, de manière qu'elle soit lente et que le mélange n'entre jamais en ébullition, parce que sans cela l'acide sulfurique est entraîné en forte proportion. Il faut élever ensuite peu à peu la température de la cornue, et quand le résidu est devenu incolore, on arrête la distillation, car, à partir de cette époque, il ne passe plus que de l'acide sulfurique. De cette manière on obtient, sur 100 parties de sel employé, 60 parties d'acide d'une densité de 1,445. Il est mélangé d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, d'une forte proportion d'acide sulfurique et d'eau. On sépare le premier au moyen d'une dissolution concentrée de sulfate argentique, et l'on précipite l'acide sulfurique par du carbonate barytique, qu'on ajoute par petites portions, tant qu'on voit se former du sulfate barytique. On ne peut pas empêcher qu'il ne se forme vers la fin une petite quantité d'hyperchlorate barytique, qu'on cherche néanmoins à rendre aussi petite que possible. L'acide doit être ensuite distillé au bain d'huile. Il ne passe que de l'eau tant que la température n'a pas atteint 140° : aussi maintient-on l'acide un peu au-dessous de cette température tant qu'il se dégage de l'eau ; puis on change de récipient, et l'on continue la distillation à une température un peu plus élevée, jusqu'à ce qu'il ne reste dans la cornue que de l'hyperchlorate barytique et de l'hyperchlorate argentique. On obtient par ce procédé, sur 100 parties de sel employé, 30 parties d'acide pur d'une densité de 1,72 à 1,82.

Dans ces distillations, on ne peut point faire usage de lut renfermant des matières organiques, parce qu'il y aurait constamment de petites détonations aux dépens du gaz de l'acide. La seule matière qu'on pourrait employer serait l'amiante ; mais il est plus convenable encore, au lieu de lut, d'entourer le récipient d'eau mélangée de glace.

M. *Wittstein* (1) a fait quelques expériences sur le même sujet. Il a trouvé que cette distillation exige un grand excès d'acide sulfurique, et qu'en employant moins d'acide sulfurique que M. *Nativelle* n'a indiqué, il reste de l'hyperchlorate potassique non décomposé. Il propose de saturer l'acide obtenu par la distillation avec de la baryte, et d'en séparer ensuite la baryte par la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire. Il a essayé à plusieurs reprises de préparer de l'hyperchlorate barytique par double décomposition, au moyen de sels barytiques et d'hyperchlorate potassique, mais il n'a pas réussi. Nous terminerons en observant que la méthode de M. *Nativelle*, qui consiste à ajouter du carbonate barytique à l'acide brut pour précipiter tout l'acide sulfurique, et à distiller l'acide libre pour le séparer du sel barytique qui a pu se former, est beaucoup plus rationnelle.

(1) Buchner's Repertorium Z. R., XXVIII.

BICHLORIDE HYDRIQUE. — M. *Millon* (1) prétend avoir trouvé une combinaison d'hydrogène et de chlore qui renferme 2 fois plus de chlore que l'acide chlorhydrique. Si, dans de l'acide chlorhydrique refroidi artificiellement au moyen d'un mélange de glace et de sel, on jette de petites portions à la fois d'hyperoxyde plombique, il se précipite du chlorure plombique et il ne se dégage pas de chlore; mais on obtient un liquide jaune foncé qui dégage du chlore pendant plusieurs jours quand on l'expose à la tempéaature ordinaire de l'air. Pour prouver que cette combinaison est composée de H-Gl^2, il cite que le mercure, en réagissant sur elle, produit du chlorure mercureux et de l'acide chlorhydrique. Le zinc, ajouté par petites portions, se dissout également sans dégagement de gaz. Ces preuves ne sont pas bien concluantes, car la même chose aurait lieu avec de l'acide chlorhydrique liquide froid dans lequel on aurait condensé du chlore gazeux. Mais, d'un autre côté, comme il existe des combinaisons correspondantes avec le brome et l'iode, il est bien probable qu'il en existe aussi une avec le chlore, et qu'elle peut être produite de cette manière. La manière la plus facile de la préparer serait de faire passer du chlore dans de l'acide chlorhydrique concentré et très-froid, ou bien d'y dissoudre de l'hydrate de chlore jusqu'à saturation; ou bien encore on pourrait essayer de refroidir très-fortement au-dessous de 0° un mélange de 2 volumes de gaz acide chlorhydrique et de 1 volume de chlore, et voir s'il se condense quelque chose.

BROME ET IODE; LEURS HYDRACIDES. — M. *Rammelsberg* (2) a indiqué une nouvelle méthode pour préparer l'acide bromhydrique, qu'il cite comme la meilleure, et qui consiste à arroser le brome avec de l'eau, à y faire passer un courant de sulfide hydrique jusqu'à ce que la liqueur en ait l'odeur, d'en chasser l'excès par une douce chaleur, de filtrer pour enlever le soufre précipité, et de soumettre la liqueur à la distillation pour séparer l'acide sulfurique qui se forme dans la réaction, et dont il a obtenu 11 ½ parties sur 100 parties d'acide bromhydrique.

M. *Millon* (3) a proposé une autre méthode, qui au fond n'est qu'un perfectionnement de la méthode ordinaire, pour préparer l'acide iodhydrique, mais qu'on peut suivre avec avantage dans les deux cas. Cette dernière consiste à mélanger de l'iode avec du verre pulvérisé humide et du phosphore coupé en petits morceaux, ce qui produit de l'acide phosphorique et de l'acide iodhydrique aux dépens de l'eau. M. *Millon* emploie du bromure ou de l'iodure potassique au lieu de

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., I, 301.
(2) Pogg. Ann., LV, 253.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., I, 299.



verre pilé, et obtient ainsi une plus grande quantité de l'hydracide, en raison de ce que le sel employé est décomposé par l'acide phosphorique, qui le convertit en phosphate potassique. Les proportions qui réagissent sont 2 atomes du sel potassique, 5 équivalents du corps halogène, 1 équivalent de phosphore et 7 atomes d'eau. Pour obtenir l'acide bromhydrique, M. *Millon* emploie 15 grammes de bromure potassique et un peu d'eau, auxquels il ajoute 25 gr. de brome et 2 gr. de phosphore coupé en petits morceaux. L'acide bromhydrique ne tarde pas à se dégager si vivement, qu'il faut souvent plonger le ballon dans l'eau froide pour empêcher que la masse ne déborde. Quand le dégagement de gaz commence à se ralentir, on le fait continuer à l'aide d'une douce chaleur.

Dans la préparation de l'acide iodhydrique, il faut chauffer modérément dès le commencement; le dégagement est, du reste, très-uniforme.

Iode dans l'eau forte. — M. *Lembert* (1) a observé que l'eau-forte est constamment souillée d'une petite quantité d'iode, depuis qu'on emploie presque généralement le salpêtre du Chili pour sa préparation; cet iode accompagne le nitrate sodique natif sous forme d'iodure sodique. On le découvre facilement en saturant l'eau-forte exactement par un alcali, ajoutant une dissolution d'amidon, et versant de l'acide sulfurique goutte à goutte en agitant jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue ou violette. Il paraît que l'iode ne peut pas être précipité de cette dissolution par le nitrate argentique, car M. *Lembert* précipita de l'eau-forte par ce sel, décanta la liqueur claire surnageant sur le chlorure argentique, la mélangea avec un poids égal d'acide sulfurique concentré dans le but de concentrer l'acide nitrique, et obtint, vers la fin de la distillation, des vapeurs violettes d'iode, lorsque, par une ébullition prolongée, l'acide sulfurique étendu s'était concentré de nouveau.

Carbone. Sulfide carbonique et chlore. — MM. *Wœhler* et *Kolbe* (2) ont examiné l'influence du chlore sur le sulfide carbonique. Quand on fait passer un courant de chlore sec dans un vase renfermant du sulfide carbonique sec, il se forme un mélange gazeux de chlore et de sulfide carbonique, qui s'y évapore. On fait passer ce mélange, sans le chauffer, dans un tube de porcelaine garni de fragments de porcelaine, qu'on chauffe au rouge, et l'on recueille les produits dans un petit récipient tubulé fortement refroidi; le chlore se partage entre le carbone et le soufre, et l'on n'obtient dans le récipient que du surchloride carbonique et du chloride sulfurique condensés.

Ce produit présente un volume beaucoup plus considérable que le

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., I, 297.

(2) Gœtting., Galehrte Anzeigen, 1842, p. 1789.



sulfide carbonique employé ; au contact de l'eau, le chloride sulfurique se décompose, et il reste du surchloride carbonique avec du soufre précipité ; on les sépare plus avantageusement en versant sur le mélange une dissolution d'hydrate potassique ou du lait de chaux, qu'on ajoute petit à petit pour que le mélange ne s'échauffe pas, laissant le tout réagir pendant quelque temps et agitant de temps à autre. Le mélange produit ensuite par la distillation du surchloride carbonique pur, qu'on obtient de cette manière facilement et en abondance, de sorte qu'elle est à préférer à la méthode de M. *Regnault*, qui consiste à le préparer par le chlore et le surchloride formylique (Rapp. 1840, p. 58).

Quand, au contraire, on expose le sulfide carbonique pendant un temps prolongé à l'action d'une atmosphère de chlore gazeux sec, que ce soit à l'obscurité ou à la lumière, la réaction est si lente qu'il faut des semaines pour qu'elle s'accomplisse ; au bout de ce temps le gaz chlore est absorbé. Il vaut encore mieux mélanger immédiatement le sulfide carbonique avec de l'acide chlorhydrique et de l'hyperoxyde manganique, laisser le mélange pendant plusieurs jours en digestion dans un flacon en l'agitant fortement de temps à autre, puis le soumettre à la distillation.

Quand la réaction est terminée, la moitié du sulfide carbonique est convertie en surchloride carbonique et chloride sulfurique ; mais le surchloride carbonique est combiné chimiquement avec l'autre moitié de sulfide carbonique, de sorte qu'on a un mélange de cette combinaison et de chloride sulfurique, qu'on purifie en détruisant ce dernier par des distillations réitérées avec de l'eau et un peu d'hydrate calcique.

C'est un liquide jaunâtre, dont l'odeur irrite fortement les yeux. La pesanteur spécifique en est 1,46, et le point d'ébullition environ + 70°. Il ne se mélange pas avec l'eau, et les acides ne l'altèrent pas ; l'acide nitrique même est sans action. La potasse caustique le décompose peu à peu, le sulfide carbonique le décompose comme il le ferait s'il était seul, et il ne reste ensuite que du surchloride carbonique. Le gaz ammoniac sec exerce une action particulière qui sera l'objet d'expériences subséquentes.

On peut préparer le même corps en faisant passer simultanément des vapeurs de surchloride carbonique et du gaz sulfide hydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge ; mais, quelle que soit la méthode qu'on suive, il est très-difficile, pour ne pas dire impossible, de l'obtenir entièrement exempt de sulfide carbonique, de chloride sulfurique ou de surchloride carbonique : car, ordinairement, l'un de ces trois corps y est contenu à l'état libre. Aussi a-t-il été impossible d'obtenir par l'analyse un résultat qui coïncidât parfaitement avec la composition théorique. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calcul.
Carbone. . . .	10,72	2	10,449
Soufre.	32,16	2	27,981
Chlore	56,76	4	61,570

La formule $CS^2 + CGl^2$, représente une combinaison de 1 atome de sulfide carbonique avec 1 atome de surchloride carbonique, c'est-à-dire un *sulfichloride carbonique*.

Cyanogène, sa formation au moyen de charbon et de nitrogène. — J'ai eu l'occasion de citer des preuves de la formation de cyanogène par le charbon, aux dépens du nitrogène de l'air, dans le Rapport 1841, p. 45, et dans le Rapport 1842, p. 28. J'ajouterai une nouvelle preuve qui a été fournie par un haut-fourneau de fer éteint à Mægdesprung, dans lequel on a trouvé du cyanure potassique mélangé avec du charbon. M. *Bromeis* (1) a examiné ce produit et y a confirmé la présence de cyanogène.

L'opinion qui s'était formée sur la formation immédiate du cyanogène par le charbon et le gaz nitrogène, ainsi qu'il semblait résulter des expériences mentionnées dans les Rapports précédents, a subi depuis lors une modification assez considérable. Dans le Rapport précédent, p. 48, j'ai cité les expériences de M. *Langlois*, qui prouvent que le carbone et l'ammoniaque donnent naissance à du cyanogène avec la plus grande facilité, sous l'influence d'une température élevée.

MM. *Erdmann* et *Marchand* (2) ont répété les expériences de M. *Fownes*, consistant à faire passer du gaz nitrogène sec sur un mélange incandescent de charbon pur et de carbonate potassique pur, et ont poussé la chaleur assez fortement pour voir paraître un sublimé de vapeurs de potassium; mais ils n'ont pu découvrir aucune trace appréciable de cyanogène dans le résidu.

M. *Wœhler* m'a communiqué, en particulier, des expériences qui s'accordent parfaitement avec ces dernières; mais il a ajouté que lorsque le gaz nitrogène est humide, ou bien qu'on le fait passer sur un mélange d'hydrate potassique et de charbon, il se forme toujours et sans aucun doute du cyanure potassique: ce qui prouverait que la présence de l'eau est nécessaire à la formation de l'ammoniaque et que le cyanogène se forme ensuite aux dépens de cette dernière.

Paracyanogène. — M. *Harald Thaulow* (3) a fait connaître des expériences très-importantes sur la production du paracyanogène. Il a observé que le cyanure argentique, exposé dans une cornue à une chaleur progressive lente, prend une couleur plus foncée; puis qu'il fond, noircit,

(1) Pogg. Ann., LV, 89.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 413.
(3) Ugeskrift for Medicin og Pharmacie, første Aargang., n° 32, p. 261.

entre en ébullition et qu'il donne lieu au phénomène de l'éclair, exactement comme nous savons que cela arrive avec le bleu de Prusse, le cyanure ferroso ammonique et le cyanure ferroso-plombique. Ce phénomène de lumière est accompagné d'un violent dégagement de gaz, qui entraîne une poussière brunâtre de la masse même, mais qui se dépose dans le tube de dégagement, s'il est long, avant que le gaz sorte, de manière que ce dernier est incolore à la sortie. Il reste dans la cornue une matière gris-clair, observée auparavant par MM. *Liebig* et *Redtenbacher*, qui l'envisagèrent comme étant un carbure argentique, mais qui est réellement du *paracyanure argentique;* d'après cela, il semblerait que c'est le phénomène lumineux qui détermine le passage du cyanogène à l'état de paracyanogène. Je parlerai plus tard des propriétés de ce sel, et ne m'arrêterai ici que sur le gaz dégagé dans l'expérience et sur le paracyanogène.

Ce *gaz*, d'après les expériences de M. *Thaulow*, possède exactement la même composition et la même pesanteur spécifique que le gaz cyanogène; mais l'odeur en est différente, et caractéristique par la grande irritation qu'il produit dans les muqueuses du nez et dans le canal de la respiration; quand on respire de l'air qui en est faiblement mélangé, on éprouve un malaise accompagné de vomissement.

Il se condense à — 4°, sans une plus forte pression, et forme un liquide incolore qui reprend la forme gazeuse quand la température s'élève. L'eau dissout 4 fois son vol. de ce gaz à + 15°; la dissolution a peu de stabilité, elle rougit le tournesol et dépose du paracyanogène. Une dissolution qni ne renferme que 1 vol. de gaz peut au contraire se conserver long-temps sans se décomposer. Elle produit un précipité gris-blanchâtre dans une dissolution neutre de nitrate argentique. Le gaz est absorbé par une dissolution de potasse; si la dissolution de potasse est étendue, elle prend une couleur jaune; si, au contraire, elle est concentrée, elle devient brune et dépose du paracyanogène. En saturant exactement la dissolution jaune dans la potasse étendue, par de l'acide nitrique étendu, il ne se forme point de bleu de Prusse par l'addition d'un sel ferreux. Si la dissolution du sel ferreux est étendue et que l'alcali libre de la liqueur ne soit pas entièrement saturé, on obtient un précipité vert-sale, qui prend une teinte bleuâtre par l'exposition à l'air, mais qui n'a aucune ressemblance avec le bleu de Prusse. Les précipités que la dissolution de potasse jaune et neutralisée, produit dans les sels plombiques et argentiques sont blancs, et beaucoup plus solubles dans l'acide nitrique que le cyanure argentique. M. *Thaulow* conclut de ces propriétés que ce gaz est une troisième modification isomérique de $\overline{C}N$.

Nous connaissons aussi réellement trois chlorides cyaniques qui possèdent la même composition et qui diffèrent par leurs propriétés; il serait donc très-possible que leur différence consistât dans une modifica-



tion isomérique différente que le cyanogène présenterait dans chacun de ces composés.

M. *Thaulow* a chauffé le bleu de Prusse dans une cornue, en rassemblant les produits gazeux dans un récipient, et recueillant le gaz qui ne se condensait pas dans de la potasse qui l'absorbait en entier. Il s'est déposé dans le récipient et dans le col de la cornue des cristaux bruns d'un sel ammonique qui produisait, avec les sels métalliques, les mêmes réactions que la potasse saturée du gaz dégagé par le cyanure argentique. Le récipient contenait en outre une dissolution brune de ce sel dans l'eau. Ce sel ammonique a l'odeur de l'ammoniaque, mais les cristaux n'ont pas la même forme que le cyanure ammonique et exigent pour se volatiliser une température beaucoup plus élevée que ce dernier.

On obtient le *paracyanogène* en traitant du paracyanure argentique par de l'acide nitrique étendu, qui dissout l'argent et laisse une poudre brun-noir, qui renferme néanmoins encore de l'argent, qu'on ne peut pas extraire de cette manière sans décomposer en même temps le paracyanogène. On lave bien le résidu, on le sèche et on l'arrose avec de l'acide sulfurique concentré, qui le dissout et dont on ajoute un excès; il se forme ainsi une liqueur d'un brun-foncé qui, lorsqu'on la verse dans de l'eau, précipite le paracyanogène pur, tandis que l'argent reste en dissolution. Après les lavages convenables et la dessiccation, on a une poudre brune insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, dans l'acide nitrique, dans l'acide chlorhydrique, ainsi que dans les alcalis caustiques et carbonatés. Les dissolutions sont brunes.

M. *Thaulow* ajoute que les résidus que laissent le bleu de Prusse et le cyanure ferroso-plombique, chauffés préalablement jusqu'à la production du phénomène lumineux, produisent, quand on les traite d'abord par l'acide nitrique, puis par de l'acide sulfurique, des dissolutions brunes qui, avec l'eau, précipitent du paracyanogène.

J'ai répété ces expériences sur le cyanure ferroso-plombique et sur le cyanure ferroso-potassique, et j'ai soumis les résidus après le phénomène de l'éclair au même traitement qui vient d'être décrit; mais j'ai filtré l'acide à travers de l'amiante placé dans le tube d'un entonnoir, et il n'en ressortait qu'une liqueur à peine colorée dans laquelle l'eau précipitait à peine des traces de paracyanogène. Le charbon qui restait sur le filtre, après avoir été lavé, ne donnait pas trace d'ammoniaque par la calcination avec de la chaux potassée. Il est donc plus sûr d'employer le cyanure argentique pour la préparation du paracyanogène; de cette manière elle ne manque jamais, et l'on retrouve toujours l'argent plus tard.

Transformation du paracyanogène en silicium. — On a aussi fait des expériences en Amérique, dans le but de s'éclaircir sur la prétendue découverte de M. *Brown*, de convertir le paracyanogène en sili-

cium. MM. *Mitchell* et *Clark Hare* (1) ont fait sur ce sujet de nombreuses expériences qui ont conduit à un résultat entièrement négatif. Dans l'une de ces expériences, que l'on a prolongée long-temps à une température élevée, le paracyanogène s'est converti complétement en gaz nitrogène et gaz oxyde carbonique, et le vase s'est trouvé entièrement vide, malgré le peu de changement d'air qui était possible.

Acide cyanhydrique. — On a publié quelques travaux sur l'acide cyanhydrique, et en particulier sur sa préparation pour la pharmacie. M. *Winkler* (2) a proposé de mélanger dans une cornue tubulée d'une grandeur convenable 120 gr. de cyanure jaune pur avec 240 gr. d'une dissolution d'acide phosphorique d'une densité de 1,25, plus 480 gr. d'alcool à 80 p. 100. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, toutefois en l'agitant souvent; puis on adapte un récipient tubulé contenant 120 gr. du même alcool, qu'on refroidit soigneusement pendant la distillation. A la tubulure est adapté un tube étroit qui se rend dans une éprouvette de verre renfermant 30 gr. du même alcool. On continue la distillation aussi long-temps qu'un liquide passe dans le récipient; on mélange ensuite le produit du récipient avec l'alcool de l'éprouvette; on rince le récipient avec de l'alcool qu'on ajoute au produit, de manière à avoir 720 gr. en tout. Cette liqueur renferme sur 100 gr. 2,062 gr. d'acide cyanhydrique, et on obtient le même résultat toutes les fois qu'on répète l'expérience. Le produit de la distillation ne contient point d'acide formique, et il ne tarde pas à se décomposer si on n'y ajoute pas une petite quantité d'acide sulfurique.

M. *Wackenroder* (3) a fait un travail bien plus important sur ce sujet. Il a montré que l'usage de l'acide phosphorique donne lieu à un produit qui ne peut pas se conserver sans s'altérer, précisément parce qu'il est exempt d'acide formique, et qui, par là, perd toute sa valeur; tandis que l'acide cyanhydrique préparé par l'acide sulfurique est, selon ses propres paroles, une des préparations pharmaceutiques les plus stables. Il attribue cette stabilité à la présence de l'acide formique, bien qu'il y entre pour une quantité si faible qu'elle mérite à peine d'être prise en considération. Il prépare cet acide de la manière qui suit : il introduit dans une cornue de verre, d'une capacité de 11 à 12 onces d'eau, 10 gr. de cyanure ferroso-potassique pur et 12 gr. d'acide sulfurique concentré étendu préalablement de 20 gr. d'eau. Il enfonce la cornue dans un bain de sable, de manière que la panse soit entièrement recouverte de sable et donne au col de la cornue, qui doit être court, une direction montante, pour que les projections ne se mêlent pas avec le pro-

(1) Sillimann's American Journal, etc., XLII, 193.
(2) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 331.
(3) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 418 et 482.

duit de la distillation ; l'ouverture du col est fermée par un bon bouchon qui donne passage à un tube de verre assez long et qui est courbé immédiatement au sortir du bouchon, de manière à avoir une direction descendante. L'autre extrémité de ce tube se rend dans le col d'un ballon tubulé qui sert d'allonge, où il est fixé par un bouchon, et la tubulure du ballon qu'on place dessous est également munie d'un bouchon qui laisse passer un tube vertical qui entre dans un flacon contenant l'eau qui doit recueillir le gaz acide cyanhydrique.

Le but de cette disposition est d'empêcher, ce qui arrive souvent dans cette distillation, que les vapeurs ne se condensent trop rapidement; d'où il résulte une absorption qui fait remonter le liquide dans la cornue. On pourrait bien éviter cet inconvénient en adaptant un tube de sûreté ; mais alors, d'un autre côté, on introduit par là de l'air dans l'acide cyanhydrique, qui en est décomposé. En suivant la méthode indiquée on n'a pas à craindre la rentrée d'une nouvelle quantité d'air; et quand la distillation se remet en train, le liquide se rend de nouveau de l'allonge dans le récipient.

Le flacon qui sert de récipient doit être d'une forme étroite et allongée. On y met d'avance 88 gr. d'eau, dont on marque le niveau sur deux endroits opposés au moyen d'une lime ou d'un diamant. On enlève ensuite une quantité d'eau telle qu'il en reste 76 gr., et l'on place le flacon sous le tube qui doit y pénétrer jusqu'au fond. Lorsque pendant la distillation le liquide s'est élevé jusqu'aux traits faits dans le verre, on arrête l'opération, et l'on a un produit qui, sur 100 p., contient 2 p. d'acide cyanhydrique ; on obtient exactement le même résultat toutes les fois qu'on répète cette opération avec des matériaux purs. On peut employer de l'alcool au lieu d'une partie de l'eau, mais ce n'est d'aucune utilité.

Le bain de sable doit être en tôle mince : on le place dans un petit fourneau cylindrique dans lequel on le chauffe au moyen d'une lampe à huile à trois mèches, dont on n'en allume que deux en commençant. La distillation dure deux heures à deux heures et demie : 10 gr. de cyanure jaune pur ont produit, en moyenne de cinq expériences, 1,758 gr. d'acide cyanhydrique anhydre dissous dans 88 gr. d'eau.

Le sel devrait cependant en donner davantage s'il était entièrement décomposé. Le résidu de la distillation est une masse incolore, jaune-blanchâtre, qui a la consistance d'une bouillie et qui bleuit à l'air à la surface. Elle est formée de bisulfate potassique, qui renferme une très-petite quantité de sulfate ferreux. Quand on la reprend par de l'eau bouillie, le sel acide se dissout, et l'on peut recueillir le résidu sur un filtre et le laver. L'eau de lavage est faiblement opaline : elle contient une légère trace d'acide sulfurique, et communique au chlorure ferrique une couleur violette sans le précipiter.

Le résidu insoluble est formé, d'après les expériences de M. *Wackenroder*, d'une combinaison déterminée de 2 at. de cyanure potassique, 3 at. de cyanure ferreux et d'un nombre d'atomes non encore déterminé de sulfate potassique. La composition de cette combinaison présente assez d'importance pour mériter l'analyse et une étude plus approfondie de ses propriétés. Il serait possible que le cyanogène qui y est contenu fût dans une modification différente de celle que renferme le cyanure ferroso-potassique ordinaire.

Malgré toute l'exactitude que présente cette méthode, il est nécessaire cependant que les pharmaciens essaient le produit obtenu pour s'assurer de la quantité d'acide cyanhydrique qu'il renferme ; cette opération se fait le mieux en en prenant une petite portion pesée, que l'on traite par le nitrate argentique neutre de la manière ordinaire. En cherchant à déterminer la quantité d'acide formique qui pouvait y être contenue, en saturant l'acide par l'oxyde mercurique et pesant le mercure réduit, on en a à peine trouvé un millième du poids de la liqueur. Cette dernière renferme également une trace d'acide sulfurique, mais beaucoup trop faible pour mériter l'attention, puisque la liqueur ne produit qu'une légère opalisation avec le chlorure barytique. Si, contre toute attente, l'acide qui doit être employé en médecine était souillé par de l'acide chlorhydrique, on le découvrirait le plus facilement en dissolvant du borax pur dans une petite portion de la liqueur, et évaporant jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique eût disparu ; en reprenant ensuite par l'eau et ajoutant du nitrate argentique acide, on voit, par la présence ou l'absence de précipité de chlorure argentique, s'il y a ou non de l'acide chlorhydrique.

ACIDE HYPERSULFOCYANHYDRIQUE. — M. *Vœlckel* (1) a étudié les modifications qu'il faut faire subir à l'acide sulfocyanhydrique pour préparer de la manière la plus avantageuse l'acide découvert par M. *Wœhler*, qu'on a appelé acide hypersulfocyanhydrique. Cet acide se forme en dissolvant du sulfocyanure potassique dans une très-petite quantité d'eau, mélangeant la dissolution dans un flacon avec 6 à 8 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré et l'abandonnant à elle-même dans le flacon bouché pendant vingt-quatre heures. Il ne tarde pas à se former un magma de chlorure potassique qui est peu soluble dans la liqueur très-acide. Cette dernière jaunit peu à peu ; au bout d'une heure on lève le bouchon et on le remet légèrement pour que l'acide carbonique puisse s'échapper ; ce dernier est mélangé avec du gaz acide cyanhydrique. La masse s'affaisse et forme une bouillie composée d'aiguilles jaunes déliées; on décante la liqueur surnageante et on lave le résidu sur un filtre pour enlever le chlorure potassique. Après cette opération le filtre ne renferme plus que l'acide pur.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 74.

Il est presque insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le dissout, bien qu'en petite quantité, et la dissolution dépose par le refroidissement de très-belles aiguilles jaunes. Il est un peu plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau bouillante. La dissolution dans l'eau réagit acide et donne un précipité jaune avec l'acétate plombique, ainsi qu'avec le nitrate argentique, mais ce dernier ne tarde pas à noircir ; le précipité par le chlorure mercurique est jaune-pâle ; ceux que forment le sulfate cuivrique et le chlorure stanneux sont jaunes, et celui du chlorure platinique est jaune-brun. Les sels des autres métaux n'en sont pas précipités.

L'analyse, qui s'accorde parfaitement avec celle que M. *Woskresenski* en a faite auparavant, a conduit à la formule $C^2 N^2 S^3 + \text{H}$; dans les sels H est remplacé par un métal.

Il a analysé un sel plombique neutre et un sel basique ; ce dernier avait été obtenu en traitant une dissolution de l'acide dans l'eau bouillante par de l'acétate plombique basique. Ces deux sels ont le même aspect ; le premier est représenté par $Pb + C^2 N^2 S^3$, et l'autre par $2(Pb + C^2 N^2 S^3) + \dot{P}b$.

M. *Vœlckel* a étudié avec soin les produits accessoires de la décomposition de l'acide hypersulfocyanhydrique par l'acide chlorhydrique. M. *Wœhler* avait montré précédemment que cet acide se forme de 3 at. de $C^2 N^2 S^2 \text{H}$, dont on enlève un atome d'acide cyanhydrique, qui laisse l'acide jaune. Dans la réaction de l'acide chlorhydrique cet acide cyanhydrique est décomposé en acide formique et ammoniaque ; de plus, une partie du nouvel acide est décomposé sous l'influence de l'acide chlorhydrique, si l'on opère à l'aide de la chaleur, et il se forme de l'acide carbonique, du sulfide carbonique et de l'ammoniaque.

L'acide nitrique convertit l'acide jaune en acide carbonique, acide sulfurique et ammoniaque. L'acide sulfurique le dissout à froid et le dépose de nouveau quand on ajoute de l'eau ; à chaud, au contraire, il le décompose avec dégagement d'acide sulfureux. Le gaz chlore est sans action à la température ordinaire ; sous l'influence de la chaleur il le décompose, et le chlore se combine avec ses éléments.

Avec les alcalis caustiques et même avec l'ammoniaque caustique, il présente la singulière réaction de précipiter du soufre en s'y dissolvant. La liqueur ne contient néanmoins pas de combinaison de sulfocyanogène, et les acides en précipitent l'acide hypersulfocyanhydrique. Mais si on abandonne la dissolution dans l'ammoniaque à l'évaporation spontanée à la température ordinaire, une partie de l'ammoniaque s'échappe, l'acide hypersulfocyanhydrique se précipite, et il reste dans le liquide du sulfocyanure ammonique.

On évite cette décomposition en exposant l'acide dans une atmosphère de gaz ammoniac sec. Il se forme alors de l'hypersulfocyanure ammo-

nique qui se dissout dans l'eau froide sans s'altérer; mais si l'on élève la température, il se précipite du soufre, de l'ammoniaque est mise en liberté, et l'on obtient la dissolution mentionnée ci-dessus. La quantité de soufre qui se précipite est mise en évidence par la formule suivante : de 2 at. de $C^2 N^2 S^3$ se sépare 1 at. de soufre, et il reste $2 C^2 N^2 + 5S$, combiné avec de l'ammonium, composé, qui se convertit par l'évaporation, qui chasse de l'ammoniaque, en 1 at. d'acide hypersulfocyanhydrique qui se précipite et 1 at. de sulfocyanure ammonique qui reste dissous dans la liqueur.

Sulfocyanogène. — J'ai mentionné dans le Rapport de 1841, p. 44, des expériences de M. *Parnell* qui prouvent que le corps que nous appelons sulfocyanogène n'a pas la composition que représente cette dénomination. M. *Vœlckel* a aussi examiné le même corps et a confirmé les données de M. *Parnell*. Ledit sulfocyanogène se précipite d'une dissolution de sulfocyanure potassique dans laquelle on fait passer un courant de chlore. L'explication qu'on donnait de cette expérience était que le chlore se combinait avec le potassium et séparait le sulfocyanogène, mais on n'a jamais examiné si c'était réellement ce qui se passait. M. *Vœlckel* a montré qu'à cette occasion il se forme aussi, outre le chlorure potassique, du cyanate et du sulfate potassique.

Le corps jaune se compose, d'après l'analyse de M. *Vœlckel*, de

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.	M. Parnell.
Carbone. . . .	19,85	20,11	8	19,92	20,06
Hydrogène. .	0,95	1,22	4	0,81	0,92
Nitrogène. . .	25,16	25,46	8	23,22	23,23
Soufre.	53,12	52,24	8	52,77	52,59
Oxygène. . . .	2 92	2,97	1	3,28	3,20

Les nombres relatifs d'atomes de M. *Vœlckel* diffèrent de ceux de M. *Parnell*, mais les nombres de la composition centésimale s'accordent parfaitement. Il est impossible de formuler une hypothèse sur la composition rationnelle de ce corps. Il se combine avec les alcalis; mais cette opération est accompagnée de phénomènes qui semblent indiquer qu'il est un mélange de deux corps distincts au moins. Si on l'arrose avec de la potasse caustique froide, il devient rouge, sans que l'alcali le dissolve notablement. En décantant la liqueur alcaline et reprenant le corps rouge par l'alcool, ce dernier en dissout plus de la moitié. Le résidu insoluble dans l'alcool est jaune-pâle. Quand on le broie dans de la potasse caustique concentrée, et qu'on étend ensuite le mélange de beaucoup d'eau, il s'y dissout complétement ainsi que lorsqu'on le fait bouillir dans une lessive de potasse: la dissolution est d'un rouge intense. Les acides le précipitent de cette dissolution sans altération. Quand on soumet la dissolution dans la potasse à une ébullition prolongée, elle

pâlit et finit par devenir jaune-clair. Les acides précipitent alors un corps jaune avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et la liqueur renferme de l'acide sulfocyanhydrique libre. Il se combine avec le potassium avec production de chaleur et de lumière et en dégageant un gaz inflammable. Le composé qui en résulte est un mélange de sulfure, de cyanure et de sulfocyanure potassique. Tout ceci montre que les métamorphoses de ce corps méritent d'être étudiées d'une manière plus approfondie; peut-être arrivera-t-on alors à découvrir sa composition rationnelle. Si l'on pouvait se permettre de faire une hypothèse sur les nombres d'atomes de M. *Vœlckel*, on pourrait établir qu'il est composé de

1 at. d'acide cyanique.	$= 2C + 2N + O$
1 at. de sulfocyanogène.	$= 2C + 2N + 2S$
2 at. d'acide hypersulfocyanhydrique.	$= 4C + 4H + 4N + 6S$
	$= 8C + 4H + 8N + 8S + O$

Quand on fait passer un courant de chlore dans du sulfocyanure potassique dissous dans une très-petite quantité d'eau, la dissolution s'échauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition; il se dégage du gaz acide carbonique, du gaz cyanogène et de l'acide sulfocyanhydrique, tandis qu'il se précipite un corps jaune qui renferme 1 at. de soufre de plus que le précédent, c'est-à-dire 9 atomes. On obtient le même corps en traitant le sulfocyanure potassique à chaud par de l'acide nitrique étendu. Le sulfocyanure potassique chauffé dans un courant de chlore humide donne lieu à un faible sublimé du même corps. Le chlore gazeux convertit le neuvième atome de soufre, à la température ordinaire, en chloride sulfurique, et il reste la combinaison précédente.

Bore. Acide fluoborhydrique. — On sait que le gaz fluoborique au contact de l'eau donne lieu à de l'acide borique et à une combinaison formée de 1 at. d'acide fluorhydrique et de 1 at. de surfloride borique, dans laquelle l'hydrogène peut être remplacé par des métaux, c'est cette combinaison que j'ai appelée acide borofluorhydrique. D'un autre côté, on se rappelle aussi que lorsqu'on sature l'eau avec du surfluoride borique gazeux, on obtient, sans qu'il y ait de l'acide borique mis en liberté, un acide concentré analogue à l'acide sulfurique concentré par ses caractères extérieurs, et que MM. *Thénard* et *Gay-Lussac* ont appelé acide fluoborique. En quoi diffèrent ces deux acides? J'ai cherché à répondre à cette question par quelques expériences (1). Quand on prépare cet acide liquide en dissolvant de petites portions à la fois d'acide borique cristallisé, dans de l'acide fluorhydrique concentré, il est très-naturel de supposer qu'il peut être formé d'une combinaison chimique d'acide borique hydraté et d'acide fluorhydrique; les sels de cet

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl., 1842, p. 27.

acide devraient être composés dans ce cas d'une combinaison d'un borate avec un fluorure, et l'on devrait pouvoir les préparer par la combinaison immédiate de deux de ces sels dans un rapport tel que sur 1 at. d'acide borique dans le borate on prendrait 3 at. de fluorure. C'est effectivement ce qui est arrivé. Une dissolution dans l'eau bouillante de 1 poids atomique de borate sodique neutre et de 3 poids atomiques de fluorure sodique, ont donné, par l'évaporation, des cristaux d'un seul et même sel composé de $\dot{Na}\dddot{B} + 3Na\,\bar{F}l + 8\dot{\bar{H}}$. En opérant de la même manière sur du borax et 6 poids atomiques de fluorure sodique, on a obtenu un sel dont la forme cristalline ressemblait beaucoup au précédent et qui était composé de $\dot{Na}\dddot{B}^2 + 6\,Na\,\bar{F}l + 22\,\dot{\bar{H}}$. On peut aussi représenter la composition de ce dernier par la formule

$$(\dot{Na}\dddot{B} + 3\,Na\,\bar{F}l) + (\dot{\bar{H}}\dddot{B} + 3\,Na\,\bar{F}l) + 21\,\dot{\bar{H}},$$

qui supposerait aussi l'existence du sel exprimé par le second terme. J'ai dissous dans ce but 1 poids atomique d'acide borique cristallisé et 3 poids atomiques de fluorure sodique dans de l'eau bouillante, et j'ai obtenu, par l'évaporation, des cristaux d'un seul et même sel. Les deux premiers sels s'effleurissent dans l'air sec, mais le dernier ne s'y altère pas. En fondant les sels effleuris et les laissant refroidir lentement, il se formait des cristaux de fluorure sodique dans le borate, qui se maintenait liquide plus long-temps. En reprenant par l'eau froide, c'était ce dernier qui se dissolvait le premier et remettait en vue les cristaux moins solubles de fluorure sodique ; mais en faisant bouillir jusqu'à ce que tout fût dissous, on obtenait de nouveau le sel double.

J'ai préparé de l'acide fluoborique hydraté avec un petit excès d'acide fluorhydrique, et l'ai concentré d'abord par l'évaporation, puis par une ébullition d'une demi-heure dans un creuset de platine couvert et l'ai fait refroidir ensuite sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré. Il avait une densité de 1,5842 à $+18°$; saturé par un excès d'oxyde plombique, puis séché et chauffé au rouge, il perdit une quantité d'eau correspondant à la formule $\dddot{B} + 3\,\bar{H}\,\bar{F}l + 2\,\dot{\bar{H}}$. Il est probable que l'acide décrit par *J. Davy*, que l'on obtient en sursaturant de l'eau par du gaz surfluoride borique dont on chasse l'excès par l'ébullition, ne renferme qu'un atome d'eau.

COMBINAISONS ANALOGUES AU CYANOGÈNE, FORMÉES PAR LE BORE ET LE SILICIUM AVEC LE NITROGÈNE. — M. *Balmain* (1) a décrit quelques expériences fort intéressantes qui semblent prouver que le bore et

(1) Philosophical Magazin, XXI, 270.

le silicium peuvent former avec le nitrogène des combinaisons douées de la propriété halogène du cyanogène. Quand on expose à une chaleur rouge-blanc, dans un creuset bien fermé, un mélange formé de 7 p. d'acide borique anhydre et de 20 p. de cyanure potassique réduits en poudre fine, il reste après le refroidissement une masse poreuse, dont une partie a été projetée contre le couvercle du creuset et contre les parois, par le gaz qui s'est dégagé. Les proportions de ce mélange sont calculées de manière que le carbone du cyanure potassique suffise exactement pour réduire l'acide borique en se convertissant en oxyde carbonique. On retire cette masse du creuset, on la lave bien et on la sèche. A cet état elle est blanche et poreuse et se laisse réduire en poudre sans difficulté. Elle est infusible et insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, dans une lessive alcaline froide, dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, et dans l'eau régale. Au chalumeau elle ne s'altère pas dans la flamme de réduction et ne la colore pas; mais elle communique une couleur verte intense à la flamme extérieure, et fond peu à peu en formant une perle limpide, qui reste limpide après le refroidissement. Mélangée avec du chlorate potassique, elle détone en produisant une lumière verte; le même phénomène a lieu avec le salpêtre. Le potassium et le sodium sont sans action, même avec le concours de la chaleur. Le chlore ne l'attaque pas non plus, même à la chaleur rouge; l'iode, le soufre et le chlorure mercurique peuvent en être séparés par la sublimation. Elle est inaltérable par l'hydrogène à la température de l'incandescence. La vapeur d'eau, au contraire, la décompose, même avant la chaleur rouge; il reste de l'acide borique et de la potasse, tandis qu'il se dégage de l'ammoniaque; tous les corps qui retiennent l'eau à une température élevée, tels que l'hydrate potassique, l'acide phosphorique hydraté, l'hydrate calcique, produisent la même décomposition en acide borique, potasse et ammoniaque.

M. *Balmain*, en se fondant sur les quantités d'acide borique et de cyanure potassique employées à sa préparation, considère ce corps comme une combinaison de $3\,K + B^2\,\text{Ɲ}^3$. Cependant, comme en employant ces proportions il reste du cyanure potassique, qu'il faut enlever par des lavages, il peut se faire que le carbone se convertisse en acide carbonique, ou bien une portion du potassium en potasse, et il serait plus naturel de supposer que cette combinaison est formée de $K + B\,\text{Ɲ}$.

M. *Balmain* parle confusément d'une matière qu'il a obtenue en fondant le corps précédent avec de la potasse, dissolvant le produit dans l'eau et faisant bouillir avec un grand excès d'acide chlorhydrique; opération par laquelle il se précipite une matière filamenteuse.

En exposant ensemble à une chaleur rouge-blanc de l'acide borique anhydre avec $2\frac{1}{2}$ p. de cyanure zincique, on obtient de la même manière, quoique plus facilement, une combinaison blanche de zinc

avec du nitrure de bore, qui résiste aux agents chimiques aussi opiniâtrément que la combinaison avec le potassium.

On obtient des combinaisons de plomb et d'argent correspondantes en exposant à une forte chaleur des mélanges de ce composé avec du chlorure plombique ou avec du chlorure argentique; le chlorure zincique est volatilisé.

Un mélange de cyanure mercurique et d'acide borique, chauffé dans une cornue, dégagea beaucoup de cyanogène, et produisit aussi un sublimé blanc, soluble dans l'eau et l'alcool, que M. *Balmain* suppose être une combinaison de mercure et de nitrure de bore.

En chauffant de la même manière un mélange de 6 p. d'acide silicique et de 13 p. de cyanure potassique, il obtint une masse vitreuse, cassante et poreuse, qui, après avoir été bien lavée, produisit de l'ammoniaque par la fusion avec l'hydrate potassique.

Air. Analyse de l'air contenu dans des espaces fermés. — M. *Leblanc* (1) a analysé, sous la direction de M. *Dumas*, l'air contenu dans des espaces fermés et dans des lieux où se trouvait un rassemblement de personnes, et a communiqué le résultat de vingt analyses d'endroits différents. On trouvera les détails dans son mémoire; je me bornerai à retracer les points principaux. Il a trouvé que l'air des serres du Jardin des Plantes est exempt d'acide carbonique, ou n'en renferme que des traces, tandis qu'il renferme 23 p. 100 d'oxygène. Il a trouvé, en outre, que dans les lieux où il y a un grand rassemblement d'hommes, la quantité de l'acide carbonique de l'air est plus considérable, de 4 millièmes, que la quantité normale, que les proportions sont variables, et qu'elle n'atteint que rarement 1 p. 100; la quantité d'oxygène est ordinairement plus faible dans la même proportion.

Il a exposé un chien à un mélange d'air et de gaz acide carbonique pur, et a trouvé qu'il pouvait supporter, quoique en souffrant, jusqu'à 30 p. 100, en volumes, d'acide carbonique dans l'air, et reprendre ensuite l'état de santé primitif. Les hommes peuvent supporter 6 p. 100 de gaz acide carbonique dans l'air, pourvu qu'il soit pur; mais s'il a été produit simultanément avec de la vapeur de charbon, il en faut beaucoup moins pour amener la mort.

M. *Leblanc* attribue cela à la présence du gaz oxyde carbonique, dont l'action est pernicieuse lors même que l'air n'en renferme que ½ pour cent. Cette idée est toutefois erronée. Le corps volatil qui asphyxie dans ce que nous appelons la vapeur de charbon est inconnu, il est vrai; mais c'est un corps odorant, ce que le gaz oxyde carbonique n'est pas, et c'est un produit de la distillation sèche du bois incomplétement carbonisé. Il n'est pas probable que, dans les pays où l'on en-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 223.

ferme dans les poêles de grands tas de bois réduit en charbons incandescents, pour les laisser se consumer lentement et répandre le produit de leur combustion dans la chambre, il ne se forme pas une certaine quantité de gaz oxyde carbonique : cependant on n'est jamais exposé à être étouffé par la vapeur du charbon quand on a la précaution, en fermant la bascule, de porter le nez dans le courant d'air ascendant pour s'assurer qu'il soit inodore, et de la rouvrir s'il a de l'odeur ; il ne faut définitivement la fermer que lorsque le courant d'air ascendant est tout à fait sans odeur : alors on ferme aussi les portes du poêle.

On a appris par un article de gazette danoise que M. *Lévy*, un élève de M. *Dumas*, a fait dans ce pays quelques essais sur la composition de l'air, et qu'il a trouvé qu'il est plus riche en oxygène au-dessus de la mer, et en particulier près de la surface de l'eau, que dans les terres éloignées de la mer. Des données de ce genre ont besoin d'être confirmées par des personnes dont l'habileté est reconnue, avant de pouvoir être envisagées comme un progrès acquis dans nos connaissances.

GAZ DE HAUTS-FOURNEAUX. — M. *Ebelmen* (1) a fait d'excellentes recherches sur la composition des gaz qui se forment dans les hauts-fourneaux, par les différents combustibles qu'on emploie, et sur la possibilité de les faire servir comme combustible. J'en référerai néanmoins au mémoire original pour les détails, parce que les phénomènes principaux qui donnent lieu à la formation de ces gaz ont déjà fait l'objet d'investigations de la part de M. *Bunsen* (Rapp. 1840, p. 40). Le travail de M. *Ebelmen* renferme plusieurs circonstances d'une haute importance pour la théorie des hauts-fourneaux.

MÉTAUX. — PRÉCIPITATION D'ALLIAGES MÉTALLIQUES PAR VOIE HYDRO-ÉLECTRIQUE. — M. *Ruolz* (2) a montré que lorsqu'on se sert de la réduction hydro-électrique pour recouvrir un métal par un autre, on peut aussi précipiter un alliage de deux métaux, si la dissolution des deux métaux les renferme dans une certaine proportion, qui ne dépend pas de la proportion de l'alliage voulu, mais bien de la facilité avec laquelle l'un et l'autre de ces métaux peuvent être réduits, de telle façon que le métal le moins facilement réductible doit être en beaucoup plus forte proportion relativement à celui qui se réduit le plus facilement. Si l'on dissout dans 5000 parties d'eau une quantité de cyanure potassique telle que la dissolution ait à + 25° une densité de 1,0256 (5° du pèse-liqueur de Baumé), qu'on la chauffe ensuite à 60°, et qu'on y dissolve 50 parties de cyanure cuivrique sec et 10 parties d'oxyde stannique,

(1) Ann. des Mines, xx, 350.
(2) L'Institut, n° 450, p. 279.

opération dans laquelle il se précipite un peu d'étain métallique sous forme de poudre, on a une liqueur douée de la propriété de recouvrir de bronze, des pièces de fer qu'on y plonge et qui sont en communication convenable avec une pile électrique à effet constant. M. *Ruolz* croit qu'il y a de l'avantage à appliquer cette opération à des ouvrages en fer qui sont exposés à la rouille.

Oxydes métalliques a un degré d'oxydation supérieur inconnu. — M. *Playfair* (1) a communiqué le résultat de quelques expériences sur des degrés d'oxydation plus élevés des métaux, et croit avoir découvert de semblables combinaisons de cuivre, de fer et de zinc. Jusqu'à présent on n'a pas appris à connaître la manière de les préparer. Il envisage les hyperoxydes décrits par M. *Thénard* comme des combinaisons d'oxydes ordinaires avec de l'hyperoxyde hydrique. Son mémoire sera publié plus tard en entier, de sorte que nous aurons l'occasion d'en reparler.

Acides métalliques inconnus auparavant. — M. *Frémy* (2) a aussi fait connaître qu'il a réussi à préparer des acides métalliques avec le fer, l'étain, le cuivre, le zinc, le plomb et l'aluminium; cependant, à l'exception de l'acide ferrique et probablement de l'acide cuivrique, tous les autres ne sont autre chose que des oxydes connus, combinés avec des bases puissantes; il a découvert sous ce rapport de nouvelles combinaisons dont il a étudié les propriétés. La règle générale pour les obtenir est de mélanger l'oxyde ou son hydrate avec une dissolution concentrée de potasse caustique dans laquelle on fait passer un courant de chlore; il se forme du chlorite potassique qui agit avec plus d'énergie, à cet état concentré, sur l'oxyde métallique, et ce dernier passe à un degré d'oxydation supérieur qui se combine avec l'alcali libre. Je trouve qu'il ne serait pas convenable d'entrer dans plus de détails sur ces notices préliminaires, qui ne sont au fond qu'une annonce du travail qu'il se propose de présenter plus tard à l'Académie des sciences de Paris, puisque je devrai rendre compte de son mémoire d'une manière circonstanciée quand il aura été publié.

Potassium; poids atomique. — Je renvoie, pour ce qui concerne le poids atomique de ce métal, à ce qui a été dit dans l'article qui traite du poids atomique du chlore, page 53.

Formation d'ammoniaque. — M. *Reiset* (3) a montré qu'un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxyde nitrique, qu'on fait passer dans un tube dans lequel on chauffe de l'oxyde ferrique, donne naissance à de l'ammoniaque et à un peu d'eau; dans l'espace d'une demi-heure il

(1) L'Institut, n° 463, p. 460.

(2) Ibid., n° 450, p. 101 et n° 468, p. 441.

(3) Journ. de Pharm. et de Chim., II, 257.

en a obtenu une quantité suffisante pour saturer 25 grammes d'acide chlorhydrique fumant. L'oxyde ferrique exerce simplement une action catalytique, et ne se réduit pas tant qu'il n'y a pas un excès de gaz hydrogène.

CALCIUM; POIDS ATOMIQUE. — M. *Dumas* (1) a tâché de prouver que le poids atomique du calcium est un multiple entier de celui de l'hydrogène. Il avait reçu un spath d'Islande d'une grande limpidité qui était composé, d'après l'analyse, de :

Carbonate calcique. . . .	99,970
Acide silicique.	0,013
Oxyde ferrique.	0,017
Magnésie, une trace. . .	
	100,000

Il en a pesé une partie, l'a rendue caustique par la calcination, et a obtenu dans trois analyses 56,12, 56,06 et 56,04 de chaux; d'où il déduit par le calcul que le poids atomique du calcium équivaut exactement à 20 fois l'équivalent de l'hydrogène $= 12,5 \times 20 = 250$.

MM. *Erdmann* et *Marchand* (2) ont immédiatement confirmé l'exactitude du résultat de M. *Dumas*. Ils ont fait cristalliser du chlorure calcique, puis ils ont dissous les cristaux dans l'eau, précipité par du carbonate ammonique, lavé le précipité à l'eau pure, l'ont séché à $+ 160°$-$180°$, et en ont calciné des quantités pesées pour les rendre caustiques; dans quatre expériences qui coïncident bien, ils ont obtenu en moyenne 56 de chaux et 44 d'acide carbonique; d'où ils ont calculé, pour le poids atomique du calcium, le nombre 250, qui diffère de 6 unités de celui qui était admis précédemment.

Le poids atomique 256 était calculé d'après des expériences que j'ai faites, il y a bientôt trente-quatre ans, sur la composition du chlorure calcique. 3,01 gr. de chlorure calcique fondu m'avaient donné 7,73 gr. de chlorure argentique fondu (3). Par une erreur qui s'est introduite en copiant ce nombre, 7,73, on a obtenu un nombre trop fort pour le poids atomique du calcium : car 7,73 de chlorure argentique, obtenus de 3,01 de chlorure calcique fondu, donnent 254,56 pour le poids atomique du calcium. Mais le chlorure calcique n'est point un composé convenable pour la détermination de l'atome du calcium : car une petite partie du calcium s'oxyde aux dépens de l'eau, à la température élevée qui est nécessaire pour chasser les dernières traces d'eau, il s'échappe de l'acide chlorhydrique, et la dissolution du sel fondu est ba-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 460.
(2) Ibid., p. 477.
(3) Afhandlingar i fysik, Kemi och mineralogi, III, 269.

sique et a une réaction alcaline bien prononcée, causée par la chaux libre. Il était donc évident que ce poids atomique était trop fort. Bien que je reconnaisse que le poids atomique du calcium soit plus faible qu'on ne l'avait admis jusqu'ici, et que les expériences que je viens de mentionner conduisent sous ce rapport à un résultat très-probable, je dois avouer que, malgré toute la considération que j'ai pour les chimistes qui les ont exécutées, je n'ai pas grande confiance dans des résultats numériques qui ont été cherchés sous l'influence d'une opinion préconçue, et dont on veut établir l'exactitude plutôt que de la mettre à l'épreuve. On passe de cette manière par-dessus toutes les circonstances qui pourraient amener un résultat autre que celui qu'on désire obtenir, et l'on trouve dans une coïncidence avec l'hypothèse, une garantie suffisante de son exactitude. Ainsi l'on voit tout de suite, d'après les expériences de MM. *Erdmann* et *Marchand*, qu'ils n'ont pas eu l'idée que le carbonate calcique qu'ils ont employé pouvait contenir de la magnésie, dont la chaux qui se trouve dans la nature est constamment plus ou moins souillée. Quand on dissout dans de l'eau du chlorure calcique cristallisé ou même du chlorure calcique fondu, et qu'on mélange la dissolution claire avec de l'eau de chaux, on obtient un précipité de magnésie qu'on ne peut jamais éviter si l'on ne fait pas digérer préalablement la dissolution avec un peu de lait de chaux, jusqu'à ce qu'elle ait une forte réaction alcaline, opération qui précipite entièrement l'hydrate magnésique en combinaison avec de l'hydrate calcique.

C'est dans une dissolution semblable, exempte de magnésie, que j'ai précipité du carbonate calcique par une dissolution de sesqui-carbonate ammonique qui produit une forte effervescence. Le précipité a été lavé d'abord sur un filtre, puis par décantation dans un bocal de verre, jusqu'à ce que la liqueur ne donnât plus trace de trouble avec le nitrate argentique ; puis il a été recueilli ensuite de nouveau sur un filtre et séché pendant vingt-quatre heures à 80°. Six grammes du précipité ainsi séché ont été introduits dans un tube d'un tiers de pouce de diamètre, et maintenus pendant une heure à 180°-190° dans un bain d'huile sans perdre de poids. Par la calcination de ce carbonate calcique, pour le rendre caustique, en observant les circonstances nécessaires pour doser l'acide carbonique, j'ai obtenu constamment une chaux parfaitement exempte d'acide carbonique, mais aussi en même temps une perte plus considérable que celle qu'avaient obtenue MM. *Erdmann* et *Marchand*, et, de plus, jamais exactement la même perte dans deux expériences différentes.

Je me suis alors décidé, pour contrôler les expériences précédentes, d'en faire une dans une petite cornue, et j'ai trouvé qu'au moment où le gaz acide carbonique commençait à se dégager il se déposait de la

vapeur d'eau dans le col de la cornue. Cette vapeur ne pouvait être due qu'à l'eau-mère enfermée dans les grains cristallins du carbonate calcique qui, à mon grand étonnement, n'avait point disparu à la température élevée de la dessiccation. Une petite quantité de ce carbonate calcique, dissous dans l'acide nitrique, donna avec le nitrate argentique un précipité bien prononcé de chlorure argentique.

J'ai essayé ensuite de dissoudre le carbonate calcique précédent, dans de l'acide nitrique pur, de précipiter par le sesqui-carbonate ammonique, et de laver et de sécher le précipité comme avant; mais j'obtins ainsi une perte encore plus considérable que dans les autres expériences. Il était donc évident que le carbonate calcique, préparé de cette manière, n'était pas de nature à pouvoir donner une idée exacte sur le poids atomique du calcium.

J'ai choisi dès lors une autre méthode. J'ai éteint une quantité déterminée de la chaux caustique préparée dans les précédentes expériences, en la plaçant dans l'air humide d'un vase au fond duquel il y avait de l'eau de chaux; quand elle était réduite en poudre fine, je l'ai délayée dans de l'eau; j'ai ajouté ensuite une quantité pesée d'acide sulfurique (1) concentré, étendu préalablement du double de son volume d'eau; j'ai évaporé, puis chauffé au rouge, tant que le creuset perdait de son poids. Il se forme, pendant l'évaporation de l'excès d'acide sulfurique, un bisulfate calcique, inconnu auparavant, qui se décompose très-lentement à la chaleur rouge en répandant l'odeur particulière qui se dégage quand on essaie de chasser l'excès d'acide sulfurique du bisulfate potassique. Si cet excès n'est pas entièrement chassé et que que l'on délaie ensuite le gypse dans de l'eau, cette dernière fera passer le tournesol au rouge.

Une expérience faite sur de la chaux obtenue au moyen de carbonate calcique, qui avait été précipité d'une dissolution de chlorure calcique, et dans lequel j'ai trouvé ensuite un peu de chlorure calcique, a conduit à 353,56 pour le poids atomique de la chaux; mais en me servant de la chaux préparée au moyen du carbonate calcique, précipité dans du nitrate calcique, j'ai obtenu dans cinq expériences les nombres suivants pour le poids atomique de la chaux :

352,203
351,470
352,080
352,450
351,530

(1) Douze grammes de cet acide ont laissé, après l'évaporation et la calcination du résidu, un milligramme de matière solide, pour lequel on a fait une correction dans le calcul de l'expérience.

La moyenne est 351,942 ; d'où il résulte pour le poids atomique du calcium le nombre 251,942, et pour la quantité d'oxygène renfermée dans la chaux 28,4, au lieu de 28,02 qui était admis auparavant. Les variations que présentent ces expériences prouvent l'opportunité d'une meilleure méthode pour déterminer ce poids atomique ; quant à moi, je n'ai pas pu en trouver une autre qui remplit mieux ce but.

SULFURE CALCIQUE. — M. *H. Rose* (1) a trouvé que le sulfure calcique préparé par du gypse qu'on chauffe au rouge avec du charbon pulvérisé, et qu'on reprend ensuite par l'eau, subit dans cette dernière opération le même genre de décomposition que le sulfure barytique préparé de la même manière (voyez Rapp. 1842, p. 58). Le sulfure calcique décompose l'eau ; la dissolution contient du sulfhydrate calcique, et il reste une très-petite quantité de chaux et d'hydrate calcique non dissous, mélangés avec le charbon. Il est très-probable que la présence du charbon exerce quelque influence à cette occasion : car j'ai réduit à l'état de sulfure calcique de la chaux provenant de marbre calciné, sur laquelle je faisais passer de l'hydrogène sulfuré, dans un tube de porcelaine porté au rouge ; quand le gaz avait cessé d'être absorbé, le sulfure calcique formé était sous forme d'une masse grenue qui avait le grain du marbre et une faible nuance de gris rougeâtre. Cette masse s'est conservée sous l'eau dans un flacon, pendant plusieurs mois, sans que la couleur en ait éprouvé le moindre changement et sans qu'elle ait perdu sa forme, ce qui aurait été des conséquences inévitables de la formation de sulfhydrate calcique et d'hydrate calcique. L'eau en retenait une très-petite portion en dissolution ; et, par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, il restait une petite quantité de sulfure calcique hydraté sur le verre.

M. *Rose* a observé, en outre, qu'en faisant bouillir dans beaucoup d'eau le sulfure calcique obtenu par la réduction du gypse au moyen du charbon, filtrant à la température bouillante et distillant la liqueur dans une cornue jusqu'à ce qu'une grande partie de l'eau ait passé, il se dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance, et que le résidu dépose du gypse cristallisé par le refroidissement. Si l'on soumet à une nouvelle distillation l'eau-mère claire de ce gypse, après l'avoir décantée dans une plus petite cornue, et que l'on continue jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une faible partie, on obtient par le refroidissement des cristaux aciculaires jaunes, dont l'analyse a conduit à la composition

$$Ca S^5 + 3 \dot{Ca} + 20 \dot{H}.$$

SULFURE STRONTIQUE. — M. *Rose* a également examiné le sulfure strontique préparé de la même manière, et il a trouvé qu'il se décom-

(1) Pogg. Ann., LV, 433.

pose sous l'influence de l'eau, comme le précédent, en sulfhydrate strontique et hydrate strontique.

Glucinium. Poids atomique et composition de la glucine. — M. *Awdejew* (1) a fait, sous la direction de M. *H. Rose*, des expériences importantes sur la composition de la glucine et sur le poids atomique du glucinium. Le poids atomique du glucinium qui a été admis jusqu'à présent avait été déduit de la composition de la combinaison soluble dans l'eau qu'on obtient en saturant de l'acide sulfurique étendu par de l'hydrate glucique; cette combinaison avait été envisagée comme étant le sulfate glucique neutre, tandis que le sel qui cristallise dans une dissolution qui renferme un petit excès d'acide sulfurique, et où la glucine est combinée avec une quantité double d'acide sulfurique, était envisagé comme du bisulfate glucique. En chauffant dans un courant de chlore sec un mélange de glucine anhydre et de charbon, M. *Awdejew* a obtenu un chlorure glucique qui, d'après l'analyse, a une composition parfaitement proportionnelle au sulfate cristallisé; or, puisque cette combinaison chlorée peut être décomposée exactement en acide chlorhydrique et glucine, on doit considérer le sulfate cristallisé comme étant la combinaison neutre; d'où il résulte que la glucine doit contenir deux fois plus d'oxygène qu'on ne l'avait cru jusqu'à présent. Des analyses exactes du chlorure et du sulfate l'ont conduit à la composition suivante pour la glucine :

Glucinium.	36,742
Oxygène.	63,258

Cette forte proportion d'oxygène renfermée dans une base salifiable qui n'appartient pas au nombre des plus faibles, est une circonstance fort extraordinaire.

M. *v. Awdejew* a examiné avec attention si l'on doit envisager la glucine comme étant composée de deux at. de radical et de 3 at. d'oxygène, ou bien de 1 at. de ces deux éléments; et il s'est enfin décidé pour la seconde opinion, en se fondant sur la circonstance que dans les sels doubles formés d'acide sulfurique, de potasse et de glucine, et de fluor, de potassium et de glucinium, les bases s'y trouvent dans la proportion de 1 at. de l'une et de l'autre, et que dans l'aluminate glucique (chrysobéryle) l'alumine renferme exactement 3 fois autant d'oxygène que la glucine. La conséquence de ceci serait, qu'en admettant la glucine $= \dot{G}$, les formules de l'émeraude, de la phénakite et de l'euclase seraient beaucoup plus simples. Ces raisons sont sans aucun doute d'une haute importance quand il s'agit de se prononcer; cependant, si l'on

(1) Pogg. Ann., LVI, 101.

considère la question d'un point de vue plus étendu, elles paraissent néanmoins insuffisantes pour amener à une décision. Voici, en effet, les objections qui se présentent :

1° Le poids atomique du glucinium deviendrait plus faible que celui de quelque autre corps que ce soit, excepté de l'hydrogène, savoir : 58,04. Cette circonstance n'offrirait du reste pas de difficulté par elle-même, si les combinaisons du glucinium avaient une pesanteur spécifique proportionnellement plus faible ; car nous savons qu'un poids atomique faible entraîne une pesanteur spécifique faible. Or, la pesanteur spécifique de la glucine est 2,967 ; et si nous comparons celle de l'émeraude 2,7 avec celle de l'euclase qui contient une fois et demie plus de glucine que l'émeraude, nous trouvons pour l'euclase 3,0, nombre qui est plus fort de toute la quantité de glucine qui y est contenue en sus.

2° La plus grande partie des bases, pour ne pas dire toutes, qui se composent de 2 at. de radical et 3 at. d'oxygène, se combinent en plusieurs proportions avec l'acide sulfurique pour former des sels basiques, savoir : $\dddot{\text{Ɍ}}\,\dddot{\text{S}}^{3}$, qui est le sel neutre, $\dddot{\text{Ɍ}}\,\dddot{\text{S}}^{2}$, $\dddot{\text{Ɍ}}\,\dddot{\text{S}}$ et $\dddot{\text{Ɍ}}^{2}\,\dddot{\text{S}}$. La glucine produit tous ces composés, ainsi que l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde chromique, l'oxyde manganique et l'oxyde uranique. Le second de ces sels représentés plus haut est soluble dans l'eau, quel que soit celui de ces oxydes qu'il renferme et aussi quand c'est la glucine, tandis que le troisième et le quatrième sont insolubles. D'un autre côté, il n'existe, à ma connaissance, aucun exemple correspondant parmi les bases qui ne contienne que 1 at. d'oxygène. Cette circonstance, selon moi, est digne d'attention. Il y a quelque temps que M. *de Kobell* a essayé de prouver que la glucine ne pouvait pas renfermer 3 at. d'oxygène, parce que le carbonate calcique ne la précipite pas. M. *Awdejew* a signalé dans son mémoire qu'elle en est précipitée.

3° La proportion de glucine et de potasse contenue dans les sels doubles est en effet un bon argument à l'appui de l'admission de $\dot{\text{G}}$; mais ce n'est pas une preuve proprement dite. M. *Awdejew* mentionne qu'il n'a pas pu obtenir de sel double avec 3 at. (d'après son poids atomique) de sulfate glucique et 1 at. de sulfate potassique. Observons toutefois qu'un sel semblable peut être doué d'une assez grande solubilité pour ne cristalliser qu'au bout d'un temps considérable dans une dissolution concentrée. Nous savons, en outre, que les sels se combinent le plus souvent dans des proportions autres que 1 at. de chacun des deux sels, p. ex. 1 : 1, $1 : 1^{-}$, 1 : 2, 1 : 3, et d'autres ; et que le sel qui renferme 1 at. d'oxygène est celui qui présente fréquemment des multiples. Dans la suite j'aurai souvent l'occasion de parler de plusieurs sels, dans lesquels 3 at. d'un sel potassique sont combinés avec 1 at. d'un autre sel, dont la base renferme 3 at. d'oxygène : les cyanures ferroso-potassique

et ferrico-potassique sont des exemples bien connus de ce fait. Il n'est pas impossible de produire avec d'autres acides et une autre base que la potasse des combinaisons en proportions différentes qui conduisent à d'autres conséquences. Toutefois, sans vouloir chercher à soustraire l'importance que l'analyse des sels doubles peut avoir pour la décision de questions analogues, je ferai simplement observer qu'elle est insuffisante quand d'autres phénomènes ne viennent pas à son secours, et qu'il faut s'en contenter jusqu'à ce qu'elle se trouve en contradiction évidente.

4° M. le comte *Schaffgotsch* a analysé l'hydrate glucique (Rapp. 1841, p. 51). Si l'on suppose que les erreurs d'observation commises dans ces analyses n'ont pas été trop considérables, l'on a entre l'oxygène de la glucine et l'oxygène de l'eau, le rapport de 3 : 4. Si la glucine est $= \dot{G}$, l'hydrate serait $\dot{G}^3 \dot{\bar{H}}^4$, rapport qui est tout à fait peu ordinaire; si au contraire la glucine est $\dddot{\bar{G}}$, l'hydrate serait $\dddot{\bar{G}} + 4\dot{\bar{H}}$, formule qui n'exprime rien d'extraordinaire.

5° Les formules des combinaisons natives qui ont été analysées sont également simples dans l'une et l'autre opinion. La formule du chrysobéryle, qui est un aluminate, est $\dot{G} + \dddot{\bar{\text{Al}}}$, ou $\dddot{\bar{G}} + 3\dddot{\bar{\text{Al}}}$; celle de la phénakite est $\dot{G}^3 \dddot{\text{Si}}$, ou $\dddot{\bar{G}} \dddot{\text{Si}}$; celle de l'émeraude est $\dot{G}^3 \dddot{\text{Si}} + \dddot{\bar{\text{Al}}} \dddot{\text{Si}}$, ou $\dddot{\bar{G}} \dddot{\text{Si}} + \dddot{\bar{\text{Al}}} \dddot{\text{Si}}$, et celle de l'euclase $2\dot{G}^3 \dddot{\text{Si}} + \dddot{\bar{\text{Al}}}^2 \dddot{\text{Si}}$, ou $2\dddot{\bar{G}} \dddot{\text{Si}} + \dddot{\bar{\text{Al}}}^2 \dddot{\text{Si}}$; il n'y a donc pas de raison de supposer que l'une de ces opinions soit plus probable que l'autre.

Tout ce qui vient d'être dit sur ce sujet est, selon moi, plutôt favorable à l'opinion qui suppose que la glucine est composée de 2 at. de radical et 3 at. d'oxygène $= \dddot{\bar{G}}$; dans cette supposition 87,124 serait le poids de l'atome du glucinium, 174,28 celui de l'équivalent ou de l'atome double, et 474,28 le poids atomique du glucinium.

SÉLÉNIUM; EXTRACTION DU SÉLÉNIUM DES SÉLÉNIURES MÉTALLIQUES.—M. *Wœhler* (1) a communiqué la méthode suivante pour extraire le sélénium de ses combinaisons natives avec les métaux. On pulvérise bien le minerai, on enlève les carbonates avec de l'acide chlorhydrique étendu, on mélange le résidu après l'avoir bien lavé et séché, avec un poids égal de tartre parfaitement carbonisé, et l'on introduit le mélange dans un creuset où on le recouvre d'une couche de charbon en poudre grossière; puis on expose le creuset muni de son couvercle à une chaleur rouge modérée. Après la calcination on pulvérise rapidement la masse

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XVI, 122.

contenue dans le creuset; on la jette sur un filtre, on l'arrose avec de l'eau privée d'air préalablement par l'ébullition, puis on maintient le filtre constamment plein d'eau au moyen d'un flacon laveur que l'on remplit d'eau bouillie, et l'on continue cette opération tant que les eaux de lavage sont colorées. On recueille la liqueur filtrée dans des capsules plates dans lesquelles on l'expose à l'air pendant quelques jours; pendant ce temps le sélénium se précipite peu à peu, et la liqueur, qui d'abord était rouge, couleur de la bière, devient incolore. On jette le sélénium sur un filtre où on le lave, puis on le distille, opération après laquelle il reste un peu de séléniure métallique. La liqueur alcaline retient encore en dissolution un peu de sélénite potassique; on la sature d'acide sulfureux, et on la fait bouillir après avoir ajouté de l'acide sulfurique qui précipite tout le sélénium à l'état métallique.

Quand le séléniure employé est du séléniure plombique, qui renferme fréquemment de l'argent, il faut recueillir ce dernier dans le résidu.

Nouvelle source de sélénium. — M. *Otto* (1) a signalé une nouvelle source d'où l'on peut se procurer du sélénium. A Rammelsberg, près d'Okerhute, on a fait une disposition convenable pour préparer de l'acide sulfurique en grand, au moyen de l'acide sulfureux qui se dégage par le grillage. Il se dépose dans cet acide, au fond des chambres de plomb, un limon rouge analogue à celui qui se déposait autrefois à Gripsholm, et qui contient du sélénium, du soufre, du mercure, de l'antimoine, du cuivre, du plomb, du fer et un peu de zinc. M. *Otto* en a retiré 4 p. 100 de sélénium.

L'acide arsenieux renferme souvent de l'oxyde antimonique. — M. *Wiggers* (2) a trouvé de l'oxyde antimonique dans de l'acide arsenieux sublimé et limpide. Il avait introduit de l'acide arsenieux transparent dans de l'acide chlorhydrique, dans le but de le conserver transparent; mais au lieu de cela il devint peu à peu opaque. Dans l'acide décanté il trouva ensuite de l'oxyde antimonique. En examinant de l'acide arsenieux du commerce, il a trouvé de l'oxyde antimonique dans quelques échantillons, mais pas dans tous. On reconnaît la présence de l'oxyde antimonique en étendant de beaucoup d'eau la dissolution dans l'acide chlorhydrique, ce qui le précipite en poudre blanche, et par l'hydrogène sulfuré, dont une très-petite quantité précipite d'abord le sulfure antimonique avec sa couleur rouge.

Réaction de l'acide nitrique sur l'acide arsenieux.—M. *Buchner* l'aîné (3) a observé que 10 p. d'acide nitrique bouillant de 1,25 D dissolvent 1 p. d'acide arsenieux, et que l'opération est accompagnée

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 345.
(2) Ibid., XLI, 347.
(3) Buchner's Repert, Z. R., XXVI, 367.

d'un dégagement de vapeurs rutilantes, en signe de décomposition de l'acide nitrique, ce qui est en opposition avec l'opinion admise que l'acide arsénieux ne décompose pas l'acide nitrique ni ne se convertit en acide arsenique. Une partie de ce qui s'était dissous se précipite à l'état pulvérulent par le refroidissement. M. *Buchner* n'a cependant point ajouté s'il avait privé préalablement l'acide nitrique de l'acide nitreux au moyen de l'ébullition ; or, avant que cette opération ait été faite, on ne peut rien conclure avec certitude de cette expérience.

Préparation de l'acide chromique. — M. *Warrington* (1) a indiqué une modification dans la préparation de l'acide chromique, d'après la méthode de M. Fritzche, au moyen d'acide sulfurique et de chromate potassique, dans le but spécial d'empêcher que le bisulfate ne se précipite simultanément avec l'acide chromique. Il mélange avec précaution 100 vol. d'une dissolution de bichromate dans l'eau, d'une concentration telle qu'elle dépose une partie de sel par le refroidissement, avec 120 ou 150 volumes d'acide sulfurique concentré, entièrement exempt de plomb. La liqueur s'échauffe fortement par le mélange, et l'acide chromique se dépose, par le refroidissement, en belles aiguilles couleur cramoisie, qu'on sépare du liquide et qu'on place entre deux plaques de porcelaine non vernie, ou bien entre deux briques sèches et bien unies ; le liquide s'infiltre, et les cristaux restent à l'état sec et très-peu souillés d'acide sulfurique.

Vanadium. nouveaux gisements. — M. *Schultz* (2) a trouvé du vanadium dans deux minerais de fer différents de Temnitz dans la Haute-Silésie, et dans les scories du fer ouvré à Myslowitz, provenant des mêmes minerais. La quantité de vanadium qui s'y trouve n'est pas indiquée. M. *Bodemann* (3) a trouvé ensemble du vanadium et du chrôme dans une couche d'hydrate ferrique (Eisenstein) près de Steinlade, sur le versant nord-ouest du Hartz.

Pesanteur spécifique de l'antimoine. — MM. *Scheerer* et *Marchand* (4) ont fait quelques expériences sur le poids spécifique de l'antimoine, et ont été conduits à 6,715 pour l'antimoine pur. On avait admis jusqu'à présent 6,7 à 6,85. Le regulus antimonii du commerce, d'après leurs essais, a pour pesanteur spécifique 6,695 à 6,698. Sa pesanteur spécifique n'augmente pas par une forte pression.

Palladium; dimorphie. — M. *G. Rose* (5) a observé que le palladium présente une dimorphie à l'état natif ainsi que l'iridium (Rapp. 1842, p. 62), et qu'il affecte exactement les deux mêmes formes que ce

(1) Phil. Mag., xx, 453.
(2) Pharm. cent. Blatt., 1842, p. 372.
(3) Pogg. Ann. LV, 633.
(4) Journ. für pr. Chem., XXVII, 207.
(5) Pogg. Ann., LV, 329.



dernier, savoir : l'hexaèdre, qui se rencontre particulièrement au Brésil, et les tables hexagones, qui se trouvent au Hartz.

Argent ; poids atomique. — J'ai déjà mentionné dans ce qui précède, à l'occasion du poids atomique du chlore (p. 55.), quelques expériences sur la détermination du poids atomique de l'argent, d'où il résulte qu'il est exactement 1350 au lieu de 1351,607, qui avait été admis jusqu'ici.

Oxyde mercurique. — Je dois également rappeler ici quelques différences que présente l'oxyde mercurique, selon qu'il a été prépare par voie sèche ou par voie humide, et qui ont été énumérées p. 37.

Cuivre ; poids spécifique. — MM. *Scheerer* et *Marchand* (1) ont fait des expériences dans le but de déterminer la pesanteur spécifique du cuivre. La plus grande difficulté qu'ils ont rencontrée était de se procurer du cuivre compacte pour la pesée. Ils semblent admettre que le cuivre, ainsi que l'argent, peut absorber du gaz oxygène et l'abandonner de nouveau à l'état de gaz au moment de la solidification ; car dans un grand nombre de leurs expériences le bouton de cuivre présentait, après le refroidissement, des excroissances en forme de verrues à la partie supérieure ; or, comme, après l'avoir scié en deux, on voyait que cette végétation était poreuse en dessous, il semble évident qu'elle est formée, au moment de la solidification, par un corps gazeux dont les dernières parties restent enfermées quand la ramification se solidifie.

Pour que le cuivre ne présente pas ce phénomène, il fallait le fondre sous un bain de sel marin ; on obtenait ainsi une surface unie et une masse compacte. Un bouton de cuivre pur de ce genre, avait une pesanteur spécifique de 8,921. La pesanteur spécifique de fils de cuivre de la même nature était 8,933 à 8,939. Du cuivre de cémentation exposé ensuite à une pression de 300.000 livres, augmente de pesanteur spécifique de 8,907 à 8,931. La pesanteur spécifique du cuivre tiré en fil très-mince a été jusqu'à 8,952, qui a été la pesanteur spécifique la plus élevée que le cuivre ait pu atteindre, même sous le marteau.

Oxydation du cuivre a la chaleur rouge. — M. *Anthon* (2) a prouvé, par des expériences, que, lorsque le cuivre s'oxyde sous l'influence d'une chaleur rouge continue, il ne se transforme qu'en oxyde cuivreux tant qu'il reste un noyau de cuivre, et qu'il n'y a qu'une couche d'oxyde cuivrique à la surface. Quand, au contraire, le cuivre est converti en oxyde cuivreux intérieurement, alors il s'oxyde de plus en plus de l'extérieur à l'intérieur et donne lieu à l'oxyde cuivrique. Cette observation, que je crois parfaitement exacte, n'est pas encore expliquée. L'oxyde cuivreux qui se forme au commencement, s'oxyde et passe à

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 193.
(2) Buchner's Repert. Z. R., XXVI, 216.

l'état d'oxyde cuivrique par son contact avec l'air, et cette couche d'oxyde n'augmente pas en épaisseur tant qu'il y a du métal au centre. La manière par laquelle l'oxygène se propage par l'oxyde cuivreux au métal, n'est pas bien claire, d'autant moins que l'oxyde cuivreux forme une couche compacte. Pourrait-il exister une combinaison chimique $\underline{\dot{C}}u + \dot{C}u$, qui se formerait entre le métal et l'oxyde, et qui se reproduirait à mesure qu'elle serait réduite de l'intérieur à l'extérieur? Les quantités d'oxygène que le cuivre absorbe dans ces circonstances ne correspondent, d'après les pesées de M. *Anthon*, qu'exactement à la quantité nécessaire à la formation de l'oxyde cuivreux.

PESANTEUR SPÉCIFIQUE DU BISMUTH.—MM. *Scheerer* et *Marchand* (1) ont obtenu le nombre 9,799 pour la pesanteur spécifique du bismuth chimiquement pur. Celle du bismuth du commerce est 9,783. Les expériences qu'ils ont faites sur l'influence que la pression exerce sur la pesanteur spécifique du bismuth, leur ont fourni l'occasion d'observer un phénomène qu'il serait difficile d'expliquer. A une pression de 100,000 livres la pesanteur spécifique était 9,779, à celle de 150,000 livres elle devint 9,655, et à 200,000 elle baissa à 9,556.

DEGRÉS D'OXYDATION DU BISMUTH. — M. *Arppe* (2) a fait une recherche approfondie, dans le laboratoire de M. *L. Svanberg*, sur les degrés d'oxydation du bismuth, et a obtenu une foule d'oxydes de différentes couleurs, compris entre le suboxyde noir et un acide bismuthique rouge; la composition de ce dernier n'est pas encore déterminée.

Dans les Rapports 1832, p. 112 et 1833, p. 114 (éd. S.) j'ai mentionné des expériences qui avaient été faites sur un suboxyde bismuthique et j'ai cité à cette occasion celles de M. *Stromeyer* qui tendaient à établir l'existence d'un hyperoxyde bismuthique, qui a été contestée plus tard par M. *Jacquelin*. On prépare ce degré d'oxydation supérieur en traitant l'oxyde bismuthique par du chlorite potassique. M. *Arppe* commence par montrer, à l'aide d'expériences, que ni M. *Stromeyer* avec l'acide nitrique faible, ni M. *Jacquelin* avec de l'eau seule, n'avaient pu obtenir les degrés d'oxydation supérieurs du bismuth à l'état pur, et qu'un acide plus puissant enlève à la fois la potasse avec de l'oxyde bismuthique et un chlorure bismuthique basique qui s'y trouvent à l'état de mélange. L'oxyde qui résulte de l'action de l'acide nitrique fort, après que la réaction est terminée, ne reste point brun, mais il devient brun-jaunâtre ou brun-verdâtre, ce qui prouve que l'acide fort n'est pas uniquement le véhicule des matières étrangères qui s'y trouvent mélangées, mais qu'il exerce aussi à son tour une influence sur l'oxyde purifié. Il n'a

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 209.
(2) Kongl. Vet. Akad. Handl., 1842.

cependant pas pu réussir à préparer à volonté ces oxydes brun-jaunâtre et brun-verdâtre qui résultent de la réaction de l'acide nitrique sur le corps brun qui se forme en premier lieu. Pour se procurer en plus grande quantité l'oxyde foncé, il recommande de verser une dissolution de nitrate bismuthique dans une dissolution très concentrée de chlorite potassique. Il a mentionné les oxydes suivants :

1° Le suboxyde bismuthique, découvert par M. *Vogel.* Il n'a pas réussi à obtenir cet oxyde entièrement exempt d'étain et par conséquent il n'a pas pu le soumettre à l'analyse. La composition $\dddot{\mathrm{\bar{B}i}}$, qu'on lui attribue, n'inspire donc pas grande confiance (M. *Arppe* admet, dans son mémoire, que l'oxyde bismuthique ordinaire est composé de $\dot{\mathrm{Bi}}$ et que le poids atomique du bismuth est 886,9).

2° Un oxyde brun-clair qu'on obtient en versant du nitrate bismuthique dans une dissolution bouillante de chlorite potassique, qui renferme de l'alcali caustique libre. Il faut prolonger l'ébullition assez long-temps pour que l'alcali enlève tout le chlore qui y persiste opiniâtrément. Deux analyses de cet oxyde lui ont donné 88,1 p. 100 de métal et $\frac{1}{4}$ p. 100 d'eau ; il représente la composition, d'après cela, par la formule $3\,\dot{\mathrm{Bi}} + \dddot{\mathrm{\bar{B}i}}$, qui suppose 88,08 p. 100 de métal.

3° Un oxyde brun-foncé, d'une couleur analogue à celle de l'hyperoxyde plombique, qui se forme quand on emploie dès le commencement un excès d'acide chloreux, et qu'on purifie ensuite en le faisant bouillir avec un alcali pour extraire le chlore qui y reste attaché. Cet oxyde jouit de la propriété singulière, de produire dans une dissolution de nitrate argentique, qui contient un excès d'acide nitrique, une coloration brun-foncé qui disparaît soit par une addition d'eau, soit par une élévation de température. Il paraîtrait que l'argent se combine dans cette réaction avec une plus forte proportion d'oxygène, car l'oxyde brun-foncé du bismuth, à l'état isolé, ne semble pas se dissoudre dans l'acide nitrique. Deux analyses de cet oxyde brun-foncé lui ont donné 86,6 p. 100 de métal et $\frac{1}{3}$ p. 100 d'eau ; partant de là, il en exprime la composition par la formule $\dot{\mathrm{Bi}} + \dddot{\mathrm{\bar{B}i}}$, qui suppose 86,9 p. 100 de métal.

4° Un oxyde brun-verdâtre, qui devient vert quand on extrait avec de l'acide nitrique les matières étrangères qu'il entraîne dans sa préparation. On l'obtient en traitant l'oxyde bismuthique, à chaud, par du chlorite alcalin. La potasse caustique donne une couleur brune à cet oxyde vert ; l'acide nitrique le dissout, bien que lentement, et donne une dissolution rouge. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, sans dégagement de chlore ; la dissolution produit un précipité jaune par l'ammoniaque. L'analyse de l'oxyde vert a donné 83,7 p. 100 de métal et 1,8 à 1,3 p. 100 d'eau. M. *Arppe* représente sa composition par $\dddot{\mathrm{\bar{B}i}}$; cette for-

mule suppose cependant 85,4 p. 100 de métal ; nombre qui s'écarte un peu trop du résultat de l'analyse.

5° Un oxyde jaune, qu'il considère comme un hydrate d'un oxyde supérieur, et qu'on obtient en dissolvant le précédent dans de l'acide chlorhydrique et précipitant par l'ammoniaque. Ce même oxyde se précipite aussi quand on verse du nitrate bismuthique dans une dissolution concentrée de chlorite potassique ; on l'obtient également en projetant l'oxyde brun-foncé, dont il a été question dans l'article 3°, dans de la potasse caustique fondue. L'analyse a donné 85,7 de métal et 1,5 à 1,25 p. 100 d'eau. Il suppose qu'il est formé d'un oxyde particulier $\dddot{Bi}\,\ddot{Bi} + \dot{H}$; d'après cette composition il renfermerait 85,6 p. 100 de métal et 1,5 p. 100 d'eau. Le résultat de l'analyse s'accorde toutefois si bien avec l'oxyde vert (4) qu'on est tenté de croire que ce soit le même corps dans un état isomérique différent.

6° Un oxyde hydraté jaune-pâle d'une nuance différente de celle du précédent, et que l'on obtient en versant du nitrate bismuthique dans une dissolution étendue de chlorite potassique au lieu d'une dissolution concentrée qu'on emploie pour le précédent. Trois analyses ont donné 82,6 à 83 p. 100 de métal et 1,7 à 2,1 p. 100 d'eau. Il exprime sa composition par $\dddot{\overline{Bi}}{}^{2}\,\ddot{Bi} + \dot{\overline{H}}$, formule qui suppose 82,7 p. 100 de métal et 1,25 p. 100 d'eau.

7° Quand on traite l'un des deux oxydes (5) et (6) par de l'acide nitrique, il se forme une masse floconneuse rouge-brun insoluble, qui s'altère si promptement, qu'on n'a pas pu la soumettre à l'analyse. Il suppose que ce produit est un hydrate de $\ddot{Bi}$; s'il en est ainsi réellement, il est à regretter qu'il n'ait pas fait tous les essais possibles pour l'obtenir à l'état de pureté. Quand on prolonge la réaction de l'acide nitrique, il passe au vert ou brun-jaunâtre, tandis que la liqueur devient rouge-clair. L'oxyde brun-jaunâtre a donné à l'analyse 81,75 à 82,2 p. 100 de métal et 1,7 p. 100 d'eau, ce qui prouve évidemment la présence d'un oxyde supérieur du bismuth, bien qu'on ne sache accorder l'exactitude de la formule $\dddot{\overline{Bi}}\,\ddot{Bi}{}^{4} + \dot{\overline{H}}$, avec laquelle il exprime sa composition.

8° Quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très concentrée et chaude, dans laquelle on a mis en suspension de l'oxyde bismuthique récemment précipité, on obtient un produit impur qui a la couleur de l'oxyde ferrique, et d'où l'acide nitrique extrait de la potasse et du chlorure bismuthique basique en laissant un oxyde rouge ou pourpre. Quand on expose cet oxyde pourpre à une chaleur de + 130°, il perd de l'oxygène et se convertit en un mélange d'oxyde brun-foncé (3) et d'oxyde pourpre non décomposé. La potasse caustique le détruit aussi en donnant naissance à l'oxyde brun-foncé (3) ; la dissolution al-

caline renferme ensuite une quantité notable de bismuth. Si dans la préparation de cet oxyde on a employé de l'acide nitrique concentré et en excès, l'oxyde pourpre qui ne s'y dissout pas renferme 81,33 p. 100 de métal et 4,25 p. 100 d'eau. Au contraire avec un acide faible et sans un grand excès on obtient un oxyde qui, sur la même quantité de métal, ne contient que 3,25 p. 100 d'eau. Il envisage ces deux produits comme des oxydes différents et exprime la composition du premier par $\dddot{B}i^2 \ddot{B}i + \dot{H}^2$, et celle du second par la formule $\dddot{B}i\,\ddot{B}i + \dot{H}$.

9° Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse caustique qui tient en suspension du carbonate bismuthique on obtient un oxyde brun, qui diffère de l'oxyde (3) tant par sa composition que par la réaction qu'il produit avec le nitrate argentique. Il renferme 84,25 p. 100 de métal ; sa composition peut être représentée par la formule $Bi^3 O^5 = \dddot{B}i\,\ddot{B}i$, qui correspond à 84,2 de métal.

10° On obtient quelquefois un oxyde de bismuth rouge-orange, qui paraît être composé de $\dddot{B}i^3 \dot{H}^2$, en traitant l'oxyde mentionné dans (3) par l'acide nitrique. Celui qu'il a préparé n'était pas pur, mais il était combiné avec 2 p. 100 d'eau. Il paraît néanmoins qu'il existe un autre oxyde rouge orange, qu'on obtient dans les mêmes circonstances et qui est composé de $\dddot{B}i\,\dot{H}$.

Il a également signalé l'existence d'un acide bismuthique, mais non à l'état isolé, ni même dans une combinaison telle qu'on aurait pu l'en isoler. Sa combinaison avec un alcali donne une dissolution rouge.

Le mémoire de M. *Arppe* est d'un intérêt particulier, par l'essor qu'il donne à de nouvelles recherches ; et en ce qu'il établit d'une manière évidente l'existence d'une foule de combinaisons des oxydes bismuthiques entre eux, bien qu'il soit difficile d'exposer avec certitude leur constitution atomique, et que ce soient précisément celles de ces combinaisons qui pourraient décider la question, c'est-à-dire celles qui ne sont pas formées de la réunion de deux degrés d'oxydation différents, qu'on n'a pas pu obtenir à l'état de pureté, soit isolées, soit en combinaison avec des acides ou des alcalis. La description de leur préparation et de leurs propriétés laisse bien quelque chose à désirer sous le rapport de la précision et de la clarté. Les recherches de M. *Arppe* ne décident point comment on doit envisager l'oxyde bismuthique, connu depuis long-temps, c'est-à-dire s'il est formé de 1 at. de métal et de 1 at. d'oxygène, ou bien de 2 at. de métal et de 3 at. d'oxygène ; car, d'après ces deux opinions, la plus grande partie des nouveaux degrés d'oxydation, qu'il vient de découvrir, sont des combinaisons de deux oxydes : or on ne détermine point d'une manière décisive la constitution réelle de ces combinaisons, en exposant

des formules hypothétiques qui reposent aussi bien sur l'une de ces opinions que sur l'autre. Il faudrait, pour cela, préparer et examiner des sels de ceux des divers degrés d'oxydation qui existent sans être combinés à d'autre. Cette série d'oxydations présente peut-être sous ce rapport de trop grandes difficultés ; toutefois l'on pourrait obtenir quelque lumière en cherchant à se procurer des combinaisons doubles des corps halogènes avec les métaux alcalins, dans des conditions telles que le corps halogène fût combiné en plus grande proportion avec le bismuth.

Nouveau sulfure bismuthique. — M. *Wertheim* (1) a examiné, dans le laboratoire de M. *Mitscherlich*, une combinaison de soufre et de bismuth, inconnue auparavant. On sait qu'on peut fondre ensemble du bismuth et du sulfure bismuthique en toutes proportions. Si l'on fond ensemble des poids égaux de ces deux corps, le sulfure bismuthique cristallise dans le métal liquide, qu'on peut séparer par la décantation. Les cristaux se forment bien et affectent la forme de prismes de 90°, dont les arêtes sont remplacées par des faces, qui font également des angles de 90° avec les faces latérales. Il semble, d'après la relation qui n'est pas bien précise, qu'on peut aussi obtenir cette combinaison en fondant du sulfure bismuthique ordinaire dans un fourneau à vent. L'analyse a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Bismuth. . .	86,54	2	86,865
Soufre. . . .	13,50	2	13,135

qui correspondent à $\overset{\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{B}}}\mathrm{i}$ en admettant que l'oxyde soit $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{B}}}\mathrm{i}$ et que le poids de l'atome double du bismuth soit 2660,7. M. *Mitscherlich* envisage cette combinaison comme une preuve de l'exactitude de l'opinion qui admet l'oxyde $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{B}}}\mathrm{i}$; les proportions de la combinaison ne peuvent pas en effet s'expliquer autrement.

Ceci s'accorde aussi avec la remarque de M. *Kopp* (2), que le volume spécifique du bismuth éprouve la même dilatation par la chaleur que celui de l'étain et du zinc, en supposant le poids atomique du bismuth égal à 1330, tandis que cela n'aurait pas lieu si le poids atomique était 887, ainsi qu'il devrait être si l'oxyde était $= \dot{\mathrm{B}}\mathrm{i}$.

Oxyde zincique. — M. *Artus* (3) a indiqué la méthode suivante pour préparer, par voie humide, l'oxyde zincique pur, au moyen du sulfate zincique. On fait digérer le sel zincique avec du zinc, pour le dépouiller

(1) Pogg. Ann., LVII, 481.
(2) Ibid., LVI, 389.
(3) Journ. für pr. Chem., XXV, 508.

des métaux qui sont précipités par ce dernier; on filtre, on évapore à siccité; on le mélange à l'état pulvérulent avec 2 p. 100 de son poids de salpêtre et on chauffe le mélange dans un creuset entouré de charbons, en agitant la masse ; après cette opération, on le dissout dans l'eau avec laquelle on le fait bouillir, on filtre, on précipite l'oxyde zincique par le carbonate sodique en continuant l'ébullition, puis on lave l'oxyde, on le sèche et on le chauffe au rouge.

De cette manière on peut obtenir néanmoins un oxyde zincique souillé par du sulfate zincique basique, si l'on n'a pas soin de faire bouillir le précipité avec un excès de carbonate sodique. Dans ce dernier cas le précipité renferme au contraire un peu de carbonate sodique, qu'on ne peut pas enlever immédiatement par des lavages, mais seulement après avoir calciné l'oxyde.

FER. ANALYSE DE LA FONTE.—M. *Bromeis*(1) a publié quelques expériences sur l'analyse de la fonte. Il brûle la fonte, d'après la méthode de M. *Regnault* (Rapp. 1840, p. 104), dans un tube ordinaire à analyse organique, après l'avoir mélangée avec du chromate plombique et un peu de chlorate potassique, opération très facile et qui donne, selon lui, un résultat très sûr. Il a trouvé dans plusieurs espèces de fonte 2,55 à 3,82 p. 100 de carbone; dans différentes espèces d'acier il en a trouvé 0,496 à 1,70 et dans le fer en barres 0,318 à 0,66 p. 100.

M. *Bromeis* croit que le carbone qui est combiné au fer, se combine avec l'hydrogène, quand on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique, et forme, soit du carbure d'hydrogène, soit de l'huile volatile et fétide, et que tout le charbon qui ne se dégage pas sous cette forme et qui reste ensuite sans se dissoudre, quand toute l'huile fétide a été chassée par l'ébullition, se trouve simplement dissous dans le fer fondu dont il se sépare par la solidification ; ce charbon, selon lui, ne forme point une combinaison chimique avec le fer. Il a fait un grand nombre d'expériences, qui méritent toutes attention, sur la quantité de carbone qui, dans les différentes espèces de fontes et d'aciers, se combine avec l'hydrogène et sur la quantité de charbon qui reste après l'opération sans être dissoute. Cette idée n'a cependant pas toutes les garanties d'exactitude désirables. Il en est du carbone comme du phosphore, quand on prépare l'hydrogène phosphoré; une grande partie du charbon ne se combine pas avec le gaz, et l'hydrogène qui aurait dû se combiner avec le charbon se dégage à l'état libre. La formation de l'huile fétide prouve qu'il y a des réactions de différente nature et l'on ne peut pas malheureusement être sûr qu'il en soit réellement ainsi. Tout ce que l'on peut avancer avec une certaine probabilité, c'est que le carbone qui se dégage en combinaison avec l'hydrogène était auparavant combiné chimiquement avec le fer ;

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 241.

mais il ne résulte point de cela, qu'aucune portion du résidu ne formait une combinaison chimique avec le fer.

M. *Bodemann* (1) a fait des analyses de différentes fontes qui provenaient du même minerai, mais dont les unes avaient été obtenues avec le concours d'air chaud, les autres avec de l'air froid ; il paraît d'après ces analyses que, lorsqu'on fait usage d'air chaud, le silicium est réduit en plus grande proportion que lorsqu'on se sert d'air froid, et qu'il se combine avec le fer. Une espèce de fer qui avait été traitée par l'air froid contenait 0,71 p. 100 de silicium, tandis que la même espèce de fer traitée par l'air chaud contenait 3,21 p. 100 de silicium ; un autre fer qui contenait 0,79 p. 100 de silicium par le traitement à l'air froid, en contenait 1,91 p. 100 avec l'air chaud. Cette observation confirme l'expérience qu'on a acquise en Angleterre à l'égard de la fonte, dont la valeur commerciale est différente selon qu'elle a été ouvrée avec de l'air chaud ou avec de l'air froid ; car le silicium diminue de son poids la quantité du fer, et en outre il entraîne avec lui dans les scories d'affinage d'autant plus de fer, qu'il s'y trouve en plus grande quantité.

HYDROGÈNE FERRÉ. — M. *Dupasquier* (2) prétend que le fer en se dissolvant dans les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, produit un gaz hydrogène qui contient du fer sous forme de combinaison chimique, et qui dépose des taches de rouille, quand on l'allume et qu'on dirige la flamme contre de la porcelaine froide. On peut faire passer le gaz successivement dans quatre flacons laveurs pleins d'eau, sans qu'il perde cette propriété, mais il la perd en traversant une dissolution de chlorure mercurique. M. *Dupasquier* avoue que le gaz renferme du phosphore, mais la présence du fer semble mériter confirmation.

HYDRATE FERROSO-FERRIQUE.— M. *Abich* (3) a observé que lorsqu'on oxyde 24 p. de vitriol vert avec 1 p. d'acide nitrique, qu'on y ajoute de l'ammoniaque et qu'on fait bouillir la dissolution d'une manière continue, il se forme des combinaisons d'oxyde ferroso-ferrique avec de l'eau, dans des proportions différentes de $\dot{Fe}\,\dddot{\overline{Fe}}$, et qui contiennent constamment une plus grande quantité d'oxyde ferrique. Il a analysé deux combinaisons qui étaient formées de $3\,\dot{Fe} + 4\,\dddot{\overline{Fe}}$ et de $\dot{Fe} + 2\,\dddot{\overline{Fe}}$, et dans lesquelles la quantité d'eau correspondait toujours à un hydrate ferreux dont l'oxygène de l'eau est exactement suffisant pour le convertir en oxyde ferrique.

POIDS ATOMIQUE DE L'URANE. — Plusieurs chimistes, et entre au-

(1) Pogg. Ann., LV, 485.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., I, 391.
(3) Kongl. Vet. Akad. Handl., 1842, p. 9.

tres MM. *Péligot* (1), *Ebelmen* (2), *Rammelsberg* (3), *Kuhn* (4) et *v. Wertheim* (5), ont publié des recherches sur l'urane.

M. *Péligot* a observé que les écailles et les fils d'un blanc d'argent qu'on obtient en réduisant le chlorure uraneux par du potassium, dans un creuset de platine, ne sont pas de l'urane pur, mais une combinaison d'urane et de platine, et que le creuset est fortement attaqué.

M. *Péligot* persiste à admettre que le poids atomique de l'urane est 750, c'est-à-dire un multiple entier de l'hydrogène. Il n'a point exposé les expériences précises sur lesquelles repose ce nombre, qui paraît avoir été choisi parmi plusieurs nombres autour desquels les analyses oscillaient, avec la conviction de l'infaillibilité des multiples de l'hydrogène.

M. *Ebelmen*, au contraire, a mis le plus grand soin à déterminer le poids atomique de l'urane.

Il a employé, dans ce but, l'oxalate uranique, qui renferme en moyenne 18,75 d'acide oxalique, 76,29 d'oxyde uranique et 4, 96 d'eau. Il a séché ce sel au bain de sable dans un petit matras de platine dans lequel il faisait passer un courant d'air sec, jusqu'à ce que son poids devînt constant. Le sel a été ensuite décomposé à la chaleur rouge par du gaz hydrogène sec, et le résidu n'a été pesé que quand l'hydrogène dans lequel on l'avait fait refroidir avait été remplacé par de l'air. On l'oxyda ensuite en le chauffant au rouge dans un courant d'air ; quand son poids n'augmenta plus, on le pesa et on le réduisit de nouveau par l'hydrogène, comme moyen de contrôle. Après avoir déterminé les pesanteurs spécifiques de l'oxyde uraneux 10,15, de l'oxyde vert $\dot{U}\ \dddot{U}$ 7,31, et de l'oxalate 2,98, il réduisit tous les poids au vide. Six expériences ont donné en moyenne 842,875 pour le poids atomique de l'oxyde uraneux; le maximum a été 843,1 et le minimum 842,45. D'après cela le poids atomique de l'urane est 742,875.

Dans cinq expériences de M. *Ebelmen* 100 p. d'oxyde uraneux augmentèrent de 3,90 à 3,95 p. de leur poids, en passant à l'état de $\dot{U} + \dddot{U}$.

M. *v. Wertheim* a analysé l'acétate double uranique et sodique qui est composé de $\dot{Na}\ \overline{A} + 2\dddot{U}\ \overline{A}$, et qui ne renferme pas d'eau combinée chimiquement. Il a trouvé le poids atomique de l'urane un peu plus faible, savoir 740,512.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., v, 547, et Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 255.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 189 et Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 286.

(3) Pogg. Ann., LV. 318 et LVI, 125.

(4) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 337.

(5) Pogg. Ann., LVII, 482.

M. *Rammelsberg* a analysé le chlorure uraneux au moyen du nitrate argentique acide et a trouvé, pour la moyenne de trois analyses, qu'il renferme 35,983 de chlore et 64,017 d'urane, ce qui conduit à 787,5 pour le poids atomique de l'urane.

Dans le Rapp. 1842, p. 66, j'ai mentionné des expériences dont le but était de déterminer la quantité d'oxygène qu'absorbent 100 p. d'oxyde uraneux; ces expériences avaient conduit à un nombre inférieur à celui qu'a trouvé M. *Ebelmen*, savoir à 3,694 et au plus à 5,74, d'après les analyses de plusieurs chimistes. Si l'oxyde vert était un composé invariable on ne pourrait guère récuser le résultat de ces expériences; mais nous verrons plus bas que cet oxyde peut encore perdre de l'oxygène sous l'influence d'une température plus élevée, et que, par conséquent, ces résultats ont pu conduire à un nombre plus faible, parce que l'oxyde avait été chauffé trop fortement. D'un autre côté, on a reconnu que cet oxyde vert peut absorber une plus grande proportion d'oxygène pendant le refroidissement, si ce dernier s'opère lentement. Il y a donc aussi sous ce rapport une cause d'incertitude qui influe sur le véritable poids atomique; car de très-petites quantités de cet oxygène absorbé, conduisent à de grandes variations pour le poids atomique du métal. Une autre circonstance qui peut avoir influé sur les résultats numériques de ces expériences est la présence du vanadium, qui était ignorée de ces chimistes.

SUBOXYDE URANEUX. — M. *Péligot* a observé que lorsqu'on chauffe modérément le chlorure uraneux dans une atmosphère de gaz hydrogène, ce dernier enlève 1 équivalent de chlore à 4 atomes de chlorure pour former de l'acide chlorhydrique, et qu'il reste une combinaison de la forme $4\,U + 3\,\text{Gl}$, qui est moins volatile que le chlorure et qui présente une masse brune, en fils entrelacés, très-soluble dans l'eau; la dissolution a une couleur pourpre, elle dégage de l'hydrogène au bout de peu d'instants, devient verte et elle précipite une poudre rouge qui paraît être de l'oxyde uraneux. Si l'on ajoute de l'ammoniaque avant que ce changement s'opère, on obtient un précipité brun qui devient peu à peu jaune-verdâtre en dégageant de l'hydrogène qui l'entraîne à la surface du liquide sous forme d'une écume verdâtre. Exposé à l'air il s'oxyde et passe à l'état d'oxyde uraneux; de vert-pomme qu'il était primitivement, il devient d'abord brun, puis jaune. Ce suboxyde, qui mérite d'être mieux étudié, est composé, d'après M. *Péligot*, de $4\,U + 3\,O$, ce qui correspond à la composition rationnelle $\dot{\text{U}} + 2\,\dot{U}$; le premier terme de cette formule représente le suboxyde proprement dit, que l'on pourrait probablement obtenir exempt d'oxyde uraneux.

M. *Rammelsberg* a répété les expériences de M. *Péligot* et les a confirmées en partie en reconnaissant la production d'acide chlorhydrique

sous l'influence de l'hydrogène; mais M. *Péligot* n'a pas poursuivi son expérience jusqu'à la fin. Si l'on continue de faire agir l'hydrogène jusqu'à ce que le résidu entre en incandescence, le tiers du chlore contenu dans le chlorure est enlevé, et il reste, d'après M. *Rammelsberg*, une masse brune qui se dissout dans l'eau avec un fort dégagement d'hydrogène en formant du chlorure uraneux, tandis qu'il reste de l'oxyde uraneux non dissous. Cette masse brune est composée de $\bar{U}\,\bar{Gl} + U\,\bar{Gl}$.

Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur du chlorure uraneux, ce dernier absorbe 1 équivalent d'ammoniaque en s'échauffant spontanément, et forme la combinaison $U\,\bar{Gl} + \bar{N}\,\bar{H}^3$; et si à son tour on chauffe celle-ci dans un courant de gaz ammoniac sec on obtient la même combinaison chlorée.

Ces deux données peuvent être exactes suivant les différentes températures employées dans les expériences, et les deux chlorures doubles peuvent, par conséquent, exister. Il est probable qu'on pourrait obtenir $\bar{U}\,\bar{Gl}$ pur au moyen de l'ammoniaque, sous l'influence d'une température encore plus élevée.

OXYDE URANEUX. — Je n'ai rien à ajouter sur l'oxyde uraneux à ce qui a été dit dans le Rapp. précédent, si ce n'est que la meilleure manière de le préparer est de chauffer légèrement de l'oxalate uranique dans un courant d'hydrogène sec; sous cette forme il s'enflamme spontanément à l'air, d'après M. *Péligot;* mais il perd cette propriété, d'après M. *Ebelmen*, si on le chauffe au rouge dans l'hydrogène.

OXYDES URANOSO-URANIQUES. — M. *Péligot* a trouvé que lorsqu'on laisse l'oxyde inflammable dans le tube où il a été produit, de manière que l'air puisse peu à peu se substituer à l'hydrogène, il s'oxyde et passe à l'état d'un oxyde noir, qu'on peut aussi obtenir en exposant le nitrate uranique à une température très-élevée, après avoir chassé l'acide; le résidu est un oxyde noir. Il a fait quelques expériences pour déterminer la composition de cet oxyde noir; par la réduction au moyen de l'hydrogène, il perdit dans quatre essais 2,7 à 3,1 pour 100 de son poids; donc en moyenne 2,925; d'après cela il calcule sa composition $= 4\,U + 5\,O$, ce qui correspond à la formule rationnelle $2\,\dot{U} + \dddot{\bar{U}}$.

M. *Péligot* appelle ce corps ***deutoxyde d'uranium*** ou ***oxyde noir***.

M. *Ebelmen* a aussi examiné cet oxyde, mais il n'a pu obtenir des résultats qui s'accordassent. Il le prépare en exposant pendant longtemps à 120° et 200° l'oxyde uraneux obtenu par la réduction de l'oxalate uranique. Il n'a pas trouvé de limite à l'augmentation de poids, et le considère comme un mélange de $\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$ avec $\dot{U}$.

M. *Péligot* désigne l'oxyde vert, $\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$, par ***tritoxyde d'uranium*** ou ***oxyde olive***.

OXYDE URANIQUE. — On ne connaissait pas auparavant l'oxyde uranique $\dddot{\bar{U}}$ à l'état d'isolement parce qu'il se combine avec le réactif au moyen duquel on le précipite. M. *Ebelmen* a réussi à le préparer de la manière suivante : on se procure une dissolution d'oxalate uranique pur qu'on expose à l'action directe du soleil; la dissolution ne tarde pas à se troubler, elle dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde carbonique en proportions variables, jusqu'à ce que tout l'acide oxalique soit détruit. La liqueur devient alors incolore, et il se précipite une poudre violette d'hydrate uraneux, qu'on recueille sur un filtre où il s'oxyde lentement et passe à l'état de l'hydrate de l'oxyde jaune qui ne se carbonate pas à l'air. Quand on chauffe cet oxyde uranique jaune avec précaution jusqu'à 300°, il perd de l'eau et l'on obtient l'oxyde isolé sous forme d'une poudre d'un beau rouge-brique. L'hydrate contient 11,19 p. d'eau, ce qui correspond à $\dddot{\bar{U}} + 2\,\dot{\bar{H}}$; si on le sèche à 100° dans un courant d'air sec, il perd la moitié de son eau et devient $\dddot{\bar{U}} + \dot{\bar{H}}$, qui n'absorbe point l'humidité de l'air.

PRÉPARATION DE L'OXYDE URANIQUE. — M. *Péligot* prépare l'oxyde uranique d'une manière différente. Il prend de la pechblende pulvérisée dont il sépare les parties les plus légères par lévigation, la dissout dans l'acide nitrique, filtre la dissolution, évapore à siccité, et reprend par l'eau, qui laisse un résidu composé de sulfate plombique, de sulfate ferrique et d'arseniate ferrique. Il filtre et évapore jusqu'à la cristallisation, et obtient des cristaux de nitrate uranique qui se déposent dans une eau-mère sirupeuse. On fait égoutter les cristaux, on les soumet à une nouvelle cristallisation, on les fait égoutter de nouveau, puis sécher à l'air et on les dissout dans l'éther, qui les dépose par l'évaporation; on les fait cristalliser encore une fois dans l'eau et on obtient alors des cristaux purs d'une forme régulière.

On reprend l'eau-mère sirupeuse par l'eau, on la précipite par de l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore presque à siccité, on redissout dans l'eau, on filtre et l'on sépare le nitrate uranique par plusieurs cristallisations, comme il est dit plus haut. Quand on décompose ce nitrate à une température élevée on obtient l'oxyde $\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$ pur.

M. *Ebelmen* se procure l'oxalate uranique de la manière suivante : on traite d'abord la pechblende pulvérisée par de l'acide chlorhydrique étendu, on la lave, on la sèche, on la mélange avec de la poussière de charbon et on expose le mélange à une température très-élevée, qui chasse une grande partie du soufre et de l'arsenic. En reprenant la masse calcinée par de l'acide chlorhydrique concentré, les chlorures ferrique, plombique et cuivrique se dissolvent, mais l'urane n'est nullement attaqué ; on grille ensuite la masse pour séparer l'arsenic plus complétement.

Cela fait, on dissout la masse dans l'acide nitrique, on évapore à siccité, on redissout dans l'eau, on filtre, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfureux, on porte à l'ébullition et enfin on précipite les dernières traces d'arsenic par de l'hydrogène sulfuré ; il ne reste plus, dès lors, qu'à faire cristalliser le nitrate uranique et à le purifier par des cristallisations réitérées. Au moyen de la dissolution concentrée du nitrate uranique, on se procure l'oxalate uranique par la précipitation avec l'acide oxalique pur. L'oxalate uranique sert ensuite à la préparation de l'oxyde uranique, comme il a été dit plus haut.

On ne se rend pas bien compte pourquoi aucun de ces chimistes n'a suivi la méthode de M. *Arfwedson*, qui est également sûre et beaucoup plus simple pour se procurer immédiatement du nitrate uranique.

Je reviendrai plus tard sur les sels de l'urane quand je parlerai des sels.

POIDS ATOMIQUES DU CÉRIUM ET DU LANTHANE. — M. *Choubine* (1) a déterminé le poids atomique du lanthane par des expériences qui s'accordaient très-bien entre elles ; le nombre qu'il a obtenu est 451,879.

M. *Béringer* (2) a déterminé le poids atomique du cérium et a obtenu 576,97.

M. *Rammelsberg* (3) a trouvé pour le lanthane 554,88 et pour le cérium 572,8.

Les différences qui existent entre les résultats de M. *Rammelsberg* et de M. *Béringer* sont peu considérables, tandis que les données de M. *Choubine* en diffèrent d'une manière trop considérable pour qu'on puisse en concevoir la cause.

OXYDE CÉREUX. — M. *Béringer* a observé que l'oxyde cérique change de couleur sans changer de poids, quand on le chauffe modérément dans un courant d'hydrogène ; si au contraire on le chauffe au rouge-blanc dans une atmosphère d'hydrogène, il perd 1,176 p. 100 d'eau ; d'après cela il a calculé la formule $\dot{\mathrm{Ce}}\,\dddot{\mathrm{Ce}}^{4}$, dont la forme est peu commune.

NOUVEAU MÉTAL DANS LA CÉRITE. — Au congrès des naturalistes scandinaves à Stockholm, au mois de juillet 1842, M. *Scheerer* (4) communiqua quelques expériences sur une réaction particulière de l'yttria qui avait bien été signalée avant lui, mais dont la cause n'avait pas fait l'objet de recherches spéciales. Si on chauffe l'yttria au rouge, après en avoir séparé toutes les matières qui l'accompagnent dans la gadolinite, elle devient jaunâtre. M. *Scheerer* a observé qu'on peut détruire cette couleur jaune et obtenir de nouveau de l'yttria incolore en la soumettant à l'in-

(1) Pharm. cent. Blatt., 1842. 791.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 139.
(3) Pogg. Ann., LV, 64.
(4) Publié plus tard dans Pogg. Ann., 482.



fluence de gaz réductifs, et la refroidissant brusquement; elle reprend néanmoins sa couleur jaune quand on la chauffe au rouge dans un creuset ouvert. Il a remarqué en outre que, si l'on expose l'yttria à une chaleur encore plus intense, dans un creuset recouvert de son couvercle, elle perd la couleur qu'elle reprend plus tard, quand on la chauffe dans un creuset ouvert. Il termine par ces mots : « Si l'on considère attentivement ces circonstances, on trouve que la seule chose probable, à moins de supposer d'une manière prématurée la présence d'un nouveau corps, est d'admettre que l'yttria jaune soit souillée d'une petite quantité d'oxyde lanthanique ; et même cette supposition n'est pas sans objections, car on n'a jamais obtenu un oxyde lanthanique inférieur par la réduction d'un oxyde supérieur. Je me propose d'éclaircir les doutes qui règnent à cet égard par de nouvelles investigations. »

Cette communication en suscita immédiatement une autre de M. *Mosander* (1) dans laquelle il annonca que l'yttria dans la gadolinite est accompagnée des mêmes oxydes métalliques qui se rencontrent dans la cérite et que l'étude de ces oxydes l'occupait depuis quatre ans. Je donnerai ici un extrait de sa communication :

M. *Mosander* avait été porté à croire, par d'anciennes expériences, que l'oxyde cérique, obtenu au moyen de la cérite, renfermait un corps étranger, qu'il avait cherché à séparer en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tenait de l'hydrate céreux en suspension ; le chlore convertissait l'oxyde céreux en oxyde cérique qui restait en suspension sous forme d'une poudre jaune, et le corps étranger entrait en dissolution à l'état de chlorure. Il précipitait la dissolution par la potasse caustique et faisait passer derechef du chlore dans la liqueur, ce qui donnait lieu à une nouvelle portion d'oxyde cérique, tandis que le reste se dissolvait. Après avoir répété cette opération plusieurs fois de suite, il a réussi à séparer tout l'oxyde cérique et à obtenir un chlorure qui produisait, avec la potasse caustique, un hydrate qui ne jaunissait pas à l'air et qui se dissolvait sans résidu dans l'eau, sous l'influence d'un courant de chlore. Il avait, par conséquent, opéré la séparation désirée, et avait appelé oxyde lanthanique, comme l'on sait, l'oxyde qui ne se suroxyde pas sous l'influence du chlore. L'oxyde cérique, au contraire, n'avait pas la même couleur que l'oxyde céreux après la calcination.

Quand il traitait un mélange d'oxyde lanthanique et d'oxyde ferrique, qui avait été chauffé au rouge, par de l'acide nitrique étendu de 50 à 200 parties d'eau, l'oxyde lanthanique se dissolvait, tandis que l'oxyde cérique ne se dissolvait pas ; cependant ce dernier n'avait pas une couleur jaune pur, mais une couleur rouge-brun, et l'oxyde lanthanique avait

(1) Fœrhandlingar vid de Skandinaviska naturforskarnes tredje mœte, i Stockholm, 1842.

aussi une teinte rougeâtre, qui variait d'intensité dans les différentes expériences. Ces circonstances conduisirent M. *Mosander* à supposer la présence d'un troisième corps qui suivait en entier l'oxyde lanthanique dans l'une des expériences, tandis qu'il se partageait entre les deux dans l'autre. La séparation de ce corps lui coûta bien du temps et une foule prodigieuse d'essais avant de réussir au point de pouvoir affirmer positivement l'existence d'un nouvel oxyde métallique. Malgré cela il ne réussit point à les séparer complétement, car ils sont précipités par tous les mêmes réactifs qui ont été essayés ; cependant il put les séparer jusqu'à un certain point, par des cristallisations répétées des sels qu'ils forment avec l'acide sulfurique; dont le sulfate céreux est le moins soluble, puis le sulfate lanthanique et enfin le sulfate du troisième oxyde métallique qui est le plus soluble. Les sels du troisième oxyde ont une belle couleur rouge-améthyste violacée, et leurs dissolutions sont rose tirant sur le bleu. M. *Mosander* a appelé cet oxyde métallique *oxyde didymique*, de διδυμοι, jumeaux, parce qu'il accompagne le cérium et le lanthane dans tous les minéraux cérifères comme un frère jumeau.

Oxyde cérique. — L'*oxyde cérique* qui a été préparé d'après la méthode indiquée plus haut, n'est pas pur. Il renferme du chlorure céreux et peut être aussi du chlorure cérique, combinés avec l'oxyde. La potasse caustique en extrait du chlore et laisse une combinaison d'oxyde cérique et d'oxyde céreux. Quand on expose cette combinaison à la chaleur rouge, et qu'on la traite ensuite par de l'acide nitrique, une partie de l'oxyde céreux se dissout, mais le résidu jaune-vif qui reste, renferme encore de l'oxyde céreux ; M. *Mosander* croit que l'on ne peut pas obtenir l'oxyde cérique à l'état d'isolement.

L'oxyde céreux donne un hydrate incolore, qui jaunit pendant le lavage et la dessiccation et qui produit un oxyde céroso-cérique d'un jaune vif par la calcination ; quand on l'expose à la chaleur rouge-blanc pendant une heure, il prend une teinte rougeâtre sans mélange de brun. Le nitrate céreux est détruit par la calcination et laisse une poudre d'un jaune pâle, qui est l'oxyde céroso-cérique.

Du reste M. *Mosander* n'a pas eu le temps jusqu'à présent d'entreprendre une étude plus approfondie des oxydes du cérium entièrement purs, c'est-à-dire parfaitement exempts d'oxyde lanthanique et d'oxyde didymique.

Oxyde lanthanique.—L'oxyde *lanthanique* à l'état de pureté auquel il a pu être obtenu jusqu'ici, est à peu près blanc ou faiblement couleur de saumon sans mélange de rouge-brun ou de brun. L'on a toute raison de croire que cette faible coloration est due à une impureté, dont on n'a pas encore pu le priver. Il ne s'altère pas par la calcination à la chaleur rouge dans des vases fermés ni en vases clos. Il rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rougi ; quand on l'arrose avec de l'eau il

se convertit peu à peu en hydrate et se réduit en une poudre blanche volumineuse. Cette transformation s'opère très-rapidement dans l'eau bouillante. Il se dissout très-facilement dans les acides, même quand ils sont étendus ; quand on le fait bouillir dans une dissolution de sel ammoniac, il chasse l'ammoniaque et donne naissance à du chlorure ammonico-lanthanique. Le poids atomique de l'oxyde lanthanique, à l'état de pureté imparfait auquel on l'a obtenu jusqu'à présent, oscille autour de 680. L'hydrate lanthanique et le carbonate lanthanique ne se dissolvent pas dans le carbonate ammonique.

Oxyde didymique. — La préparation de l'oxyde didymique donne une idée des difficultés qu'on rencontre quand il s'agit de séparer ces différents corps. On commence par se procurer le mélange des sulfates lanthanique et didymique anhydres, qu'on dissout par petites portions à la fois dans 6 parties d'eau froide que l'on refroidit extérieurement de telle façon que la température ne dépasse pas + 9°. Quand on chauffe cette dissolution à + 40°, il se précipite une poudre couleur améthyste-pâle, qui est du sulfate lanthanique souillé par un peu de sulfate didymique. Cette précipitation est due à la propriété du sel lanthanique, de se combiner avec l'eau dans une autre proportion à une certaine température. On décante la dissolution rose clarifiée, on l'évapore à siccité, on dissout de nouveau le résidu dans 6 p. d'eau froide, l'on chauffe ensuite la dissolution à + 50° et on la maintient à cette température tant qu'un sel se dépose. Le précipité rose qui se forme est du sulfate lanthanique moins chargé de sulfate didymique; après avoir répété dix à douze fois le même traitement, on obtient le sel lanthanique presque pur, de même que les dissolutions des deux sels que l'on évapore à siccité et que l'on continue à traiter comme il vient d'être dit.

La dissolution qu'on obtient finalement est rouge. On l'étend de son poids d'eau mélangée avec de l'acide sulfurique et on l'abandonne à l'évaporation à un endroit tiède. Quand il ne reste plus que la sixième partie du volume primitif de la dissolution, on décante la liqueur, qui ordinairement est jaune, pour la séparer de la masse cristalline qui tapisse le fond du vase. Cette masse est formée de cristaux rouges assez grands et d'aiguilles prismatiques plus petites; on jette sur toute la masse un peu d'eau bouillante qu'on décante rapidement de manière à entraîner les petites aiguilles. On redissout dans l'eau les cristaux rouges qui restent, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on fait cristalliser à une douce chaleur. Il se forme encore deux espèces de cristaux différents, des prismes rhomboïdaux longs et minces et de plus grands cristaux rouges à plusieurs facettes. On sépare les premiers avec soin des derniers, qui sont du sulfate didymique.

La dissolution dans l'eau de ces derniers, donne, avec un excès de potasse caustique, un précipité d'hydrate didymique, qu'on recueille sur un

filtre. Le précipité a une couleur violet-bleuâtre, il se carbonate rapidement à l'air pendant le lavage et la dessiccation et devient ensuite d'un violet faiblement rougeâtre. La calcination chasse l'acide carbonique et l'eau, sans difficulté, et l'oxyde didymique reste seul. Il a une couleur brune ; cependant la couleur est inégale à cause du mélange d'hydrate et de carbonate qui ont été décomposés, et de l'état d'agrégation différent dans lequel l'oxyde se trouve après l'opération ; la masse est composée en partie de morceaux bruns ou brun-noir dont la cassure a un aspect résineux, et de portions moins compactes qui sont d'un brun clair. La poudre du mélange est d'un brun clair. Quand on expose cet oxyde à la chaleur rouge-blanc il perd sa couleur brune et prend une couleur blanc-sale tirant sur le vert-grisâtre. L'oxyde brun ainsi que l'oxyde blanc-sale se dissolvent facilement dans les acides ; le premier donne lieu à un dégagement de gaz. Il paraît qu'il ne s'hydrate pas en contact avec l'eau. L'hydrate didymique obtenu par la précipitation est insoluble dans le carbonate ammonique. Au chalumeau il donne avec le sel de phosphore à la flamme extérieure la même coloration améthyste violacé que l'acide titanique produit à la flamme de réduction. Il donne une masse d'un blanc grisâtre quand on le fond avec du carbonate sodique sur une lame de platine. Les sels de l'oxyde didymique sont d'un rouge-améthyste légèrement bleuâtre. Quand j'en serai aux sels je ferai l'histoire de ceux de ces oxydes que M. *Mosander* a décrits.

Comme les sels de l'yttria ont une couleur améthyste-faible, M. *Scheerer* ainsi que les autres auditeurs du discours sur ce nouvel oxyde métallique, pensèrent immédiatement que le corps jaune que M. *Scheerer* avait signalé dans l'yttria, devait être de l'oxyde didymique, cependant, M. *Mosander* et M. *L. Svanberg* m'ont annoncé chacun séparément, que ce corps jaune n'est ni de l'yttria ni de l'oxyde didymique, mais un corps particulier bien distinct de ces deux oxydes et dont les propriétés diffèrent essentiellement de celles de tous les oxydes connus jusqu'à présent.

L'yttria est un mélange de plusieurs corps. — J'ai refait, après M. *Mosander*, quelques expériences destinées à trouver une méthode propre à préparer l'yttria, sans mélange des corps qui ont été énumérés plus haut. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus : L'oxyde didymique est une base plus faible que l'yttria, de sorte que l'ammoniaque étendue précipite l'oxyde didymique avant l'yttria, quand on en verse dans une dissolution étendue de nitrate yttrique. Si l'yttria renferme en outre de la glucine, c'est celle-ci qui se précipite la première, quand on fractionne la précipitation, et elle n'entraîne pas trace du corps jaune avec elle ; il vaut mieux toutefois séparer préalablement la glucine au moyen d'un oxalate, avec lequel elle forme un sel double insoluble, comme les bases à 3 at. d'oxygène le font généralement. Quand on s'est

procuré ainsi du nitrate yttrique exempt de glucine, le corps jaune se précipite le premier presque seul, puis on obtient un mélange avec une terre blanche et enfin l'yttria seule, qui est alors parfaitement blanche après la calcination. L'ammoniaque n'est point cependant un réactif convenable pour cette séparation, parce qu'elle donne naissance à des sels basiques gélatineux, que l'on a beaucoup de peine à filtrer et à laver; pour remédier à cet inconvénient on n'a qu'à dissoudre dans la liqueur du nitrate ammonique, qui facilite le tassement du précipité, qui ensuite se lave plus rapidement. Ce corps jaune est quelquefois voilé par du manganèse, qui se précipite avec lui, quand l'yttria en renferme. Il est convenable dans ce cas de commencer par éloigner le manganèse par la méthode ordinaire. On redissout ensuite le corps jaune que l'on soumet de nouveau à une précipitation partielle, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'enfin le dernier précipité présente la même couleur, après la calcination, que le premier. L'oxyde terreux qui se précipite et qui devient de moins en moins jaune par la calcination, après la séparation du premier précipité qui renferme la plus grande partie du corps jaune, renferme un oxyde terreux différent de celui qui se précipite en dernier lieu. C'est celui-là qui produit des sels couleur améthyste.

L'oxyde jaune est d'un beau jaune-foncé; il constitue une base puissante, qui, après la calcination à une forte chaleur est au premier moment inattaquable par les acides, mais qui se dissout ensuite avec production de chaleur. La dissolution est incolore et les sels ont une faible couleur d'améthyste après l'évaporation. L'hydrate de cet oxyde est blanc, mais il jaunit par la dessiccation; il se carbonate à l'air et se dissout complétement dans de l'eau où il est en suspension et où l'on fait passer un courant de chlore. Quand on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, il perd sa couleur et devient incolore; il reprend sa couleur jaune quand on le chauffe à l'air libre; mais son poids augmente très-peu, ce qui prouve évidemment que le corps jaune est une combinaison d'un oxyde inférieur avec un oxyde supérieur.

SELS. BROMURES. — M. *Rammelsberg* (1) a examiné un grand nombre de bromures et de combinaisons de bromures avec l'ammoniaque.

Le *bromure barytique* cristallise dans une forme parfaitement isomorphe avec celle du chlorure barytique, il renferme ainsi que ce dernier 2 at. d'eau, c'est-à-dire, 10,92 p. 100. A l'état sec il n'absorbe pas le gaz ammoniac.

Le *bromure strontique* ne produit pas de cristaux assez bien déterminés pour qu'on puisse en découvrir l'isomorphie avec le chlorure strontique. Il ne s'effleurit pas à l'air, comme on le croyait, ni même sur de l'acide sulfurique. Il contient 6 at. = 30,67 p. 100 d'eau; il fond

(1) Pogg. Ann., LV, 237.

d'abord dans l'eau de cristallisation, et quand celle-ci est chassée il entre en fusion ignée. A l'état sec il absorbe 1 at. de gaz ammoniac sur 4 at. de sel, qui renferment ensuite 3,39 p. 100 d'ammoniaque.

Le *bromure calcique* ressemble exactement au chlorure calcique, peut-être même est-il encore plus déliquescent. A l'état sec il absorbe le gaz ammoniac, s'échauffe fortement et se réduit en une poudre blanche volumineuse, Ca Br + 3 N H³, qui contient 34,27 p. 100 d'ammoniaque.

Le *bromure magnésique* cristallise difficilement, le moyen le plus avantageux pour l'obtenir cristallisé est de l'exposer sur de l'acide sulfurique. Il contient 6 at. = 37,26 p. 100 d'eau.

Le *bromure zincique* est très-déliquescent. Dans le vide sur de l'acide sulfurique il finit par se prendre en masse et s'effleurit à la surface. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique et produit par l'évaporation des cristaux octaédriques incolores, composés de 1 at. de bromure zincique et 1 équivalent d'ammoniaque = 13,43 p. 100; cette combinaison ne renferme pas d'eau. Quand on la chauffe, l'ammoniaque se dégage et le sel fond; quand on la dissout dans l'eau, l'oxyde zincique se sépare et la dissolution contient du bromure ammonique exempt de zinc.

Le *bromure cadmique* cristallise en aiguilles allongées, qui s'effleurissent à l'air. Elles contiennent 4 at. d'eau, dont 2 at. sont chassés avant 100° et les deux autres à 200° seulement. Ce sel ne fond pas, mais il forme une masse analogue à la porcelaine. L'analyse a donné 19,5 p. 100 d'eau, résultat qui s'accorde mieux avec 2 at. de sel et 7 at. d'eau.

Il se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque, qui équivaut à 11,35 p. 100 de la combinaison. On obtient cette dernière en dissolvant le bromure dans l'ammoniaque et évaporant; les cristaux déliés et incolores qui se déposent ne renferment pas d'eau. A l'état sec il se combine avec 2 équivalents d'ammoniaque = 20,39 p. 100 de la combinaison.

Le *bromure niccolique* donne des cristaux verts, déliquescents à l'air et qui deviennent jaunes en perdant de l'eau, quand on les expose sur de l'acide sulfurique. Ils renferment 3 at. = 20,03 p. 100 d'eau. La dissolution de ces cristaux dans l'ammoniaque chaude, précipite par le refroidissement une poudre bleu-clair qui contient 3 équivalents d'ammoniaque = 32,31 p. 100 sur 1 at. de bromure. On obtient la même combinaison au moyen du sel anhydre et du gaz ammoniac. Cette combinaison se dissout dans une petite quantité d'eau, mais elle se décompose quand on ajoute un excès d'eau.

Le *bromure cobaltique* fournit des cristaux rouges déliquescents, qui s'effleurissent sur l'acide sulfurique et deviennent opaques. Quand il est anhydre il est d'un vert bleu. Le sel anhydre se combine avec 3 équivalents de gaz ammoniac, ce qui équivaut dans la combinaison à 32,3

p. 100. L'ammoniaque liquide produit des réactions plus compliquées. On obtient une masse bleue insoluble et une dissolution rouge, qui se décomposent toutes deux rapidement à l'air; le précipité devient vert et la dissolution devient brune, par la formation d'un bromure supérieur et de sesquioxyde cobaltique $\dddot{Co}$. On obtient les mêmes produits en traitant Co Br + 3N H³ par l'eau.

Le *bromure plombique* ne se combine pas avec l'ammoniaque.

Le *bromure cuivrique* produit des cristaux noirs, qui ressemblent à l'iode et qui sont anhydres. Une partie du brôme est chassée sous l'influence de la chaleur et il reste du bromure cuivreux blanc. La dissolution de ce sel dans l'ammoniaque dépose, quand on la mélange avec de l'alcool, de petits cristaux vert-foncé qui renferment 2 at. de bromure cuivrique et 3 équivalents d'ammoniaque = 18,97 p. 100. Le bromure cuivrique s'échauffe dans une atmosphère de gaz ammoniac et se réduit en une poudre bleue volumineuse qui renferme 2 at. de bromure sur 5 équivalents d'ammoniaque, 28,07 p. 100. Ces deux combinaisons se dissolvent dans une petite quantité d'eau et se précipitent de ces dissolution quand on les étend d'un excès d'eau.

Le *bromure argentique* ne produit pas de combinaison avec l'ammoniaque. Il se dissout en très-petite quantité dans l'ammoniaque chaude et se dépose de nouveau, par le refroidissement, sous forme de paillettes.

Le *bromure mercureux* se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque sur 2 at. de bromure et devient noir. Quand on l'expose à la chaleur, l'ammoniaque se dégage et il reste du bromure blanc. L'ammoniaque liquide noircit le bromure, mais ce dernier en est décomposé et renferme ensuite du mercure réduit.

Le *bromure mercurique* se comporte avec l'ammoniaque liquide exactement comme le chlorure mercurique.

On obtient un *bromure mercurique basique* en mélangeant la dissolution du bromure avec du carbonate sodique; il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'une poudre insoluble qui ressemble, quant à la couleur, au chlorure mercurique basique. Les données précédentes qui avaient signalé ce corps comme étant une poudre jaune cristalline soluble dans l'alcool, sont inexactes. Il est inaltérable par une lessive de potasse bouillante et se compose de Hg Br + 3 $\dot{Hg}$.

COMBINAISONS DE SULFO-CYANOGÈNE. — Nous avons vu que le mot de sulfo-cyanogène est un nom tout à fait inexact pour désigner le corps qu'il représente, car ce dernier n'est point une combinaison de soufre et de cyanogène, mais un corps halogène composé, qui est isomérique avec un bisulfure de cyanogène, s'il existait une combinaison semblable. Ces considérations m'ont porté à donner à ce corps halogène le nom de

rodanogène, de ῥόδος, rouge, à cause de la combinaison rouge qu'il forme avec le fer, de même que le cyanogène doit son nom à la combinaison bleue qu'il forme avec le même métal. Je me servirai ici de cette dénomination, que j'ai créée pour la nouvelle édition allemande de mes Éléments de chimie. Par une raison analogue je désignerai par *xanthanogène*, de ξάνθος, jaune, le radical de l'acide hyper-sulfo-cyanhydrique.

M. *Meitzendorff* (1) a étudié, sous la direction de M. *Rammelsberg*, les combinaisons du rodanogène avec un grand nombre de métaux qui jouissent de propriétés basiques. Il a preparé ces combinaisons au moyen de l'acide rodanhydrique et du carbonate métallique. L'acide rodanhydrique a été obtenu par la distillation de 1 poids at. de rodanure potassique mélangé avec 1 poids at. d'acide sulfurique étendu de 4 parties d'eau (d'une densité = 1,0088). Quand il se formait simultanément de l'acide sulfhydrique et de l'acide cyanhydrique, il exposait l'acide rodanhydrique avant de s'en servir dans un vase recouvert simplement d'un papier, qui permettait aux deux premiers de s'évaporer.

Le *rodanure sodique* est un sel déliquescent, qu'on ne peut obtenir à l'état cristallisé que dans un dessiccateur; il affecte la forme de tables rhomboïdales. Il est soluble dans l'alcool et cristallise plus facilement dans ce véhicule. Les cristaux ne renferment de l'eau que sous une forme mécanique.

Le *rodanure ammonique* cristallise comme le précédent en tables brillantes, mais moins déliquescentes et qui s'effleurissent facilement. Les cristaux ne renferment pas d'eau. Il est soluble dans l'alcool.

Le *rodanure barytique* cristallise, dans le dessiccateur, en longues aiguilles qui s'effleurissent à la longue ; à l'air au contraire elles tombent en déliquescence. Il se dissout dans l'alcool comme dans l'eau et contient 2 at. d'eau = 12,41 p. 100. Le sel anhydre est fusible, mais il devient brun et entre en décomposition. Par le refroidissement il se prend en masse cristalline.

Le *rodanure strontique* cristallise dans le dessiccateur en petites verrues qui ne tardent pas à s'effleurir, mais qui sont déliquescentes à l'air. Il est soluble dans l'alcool et contient 3 at. d'eau = 20,88 p. 100, qu'il retient opiniâtrément jusqu'à une température de 160° à 170° à laquelle il commence à se décomposer.

Le *rodanure calcique* ne cristallise que difficilement et confusément dans le dessiccateur, et s'effleurit à la longue. Il est déliquescent à l'air, soluble dans l'alcool et renferme 3 at. = 25,46 p. 100 d'eau qu'il ne perd qu'à 170° en se décomposant.

(1) Pogg. Ann., LVI, 63.

Le *rodanure magnésique* jouit des mêmes propriétés. Il contient 4 at. = 55,57 p. 100 d'eau.

On obtient le *rodanure aluminique* en dissolvant de l'hydrate aluminique, récemment précipité, dans de l'acide rodanhydrique chaud ; il se décompose pendant l'évaporation, en perdant de l'acide rodanhydrique et déposant de l'acide xanthanhydrique. Le reste prend une consistance gommeuse par la dessiccation et finit par devenir tout à fait sec. Quand on reprend ce résidu par l'eau, cette dernière dissout du rodanure aluminique et laisse un mélange insoluble d'acide xanthanhydrique et du sel basique. Les cristaux octaédriques que ce sel a fourni à M. Porret, n'étaient probablement que de l'alun.

Le *rodanure manganeux* se comporte exactement comme les sels calcique et magnésique. Il renferme 5 at. ou 25,84 p. c. d'eau. Il se décompose sous l'influence de la chaleur et produit un mélange de sulfure manganeux et de charbon.

Le *rodanure zincique* ressemble aux précédents, mais il est moins soluble dans l'alcool et peut facilement s'obtenir à l'état cristallisé au moyen de ce véhicule. Les cristaux sont anhydres. L'ammoniaque caustique les dissout et l'on obtient par l'évaporation de cette dissolution, en rajoutant de temps en temps un peu d'ammoniaque, des cristaux blancs et brillants, qui sont des prismes rhomboédriques de 112°48'. Quelquefois ils forment des prismes hexagones dont les arètes latérales aiguës sont remplacées par des faces. Ils sont terminés par un pointement à quatre faces, formant un rhomboctaèdre, dont l'inclinaison des faces est de 156°10'. Cette combinaison renferme 1 équivalent d'ammoniaque ou 15,88 p. 100, l'eau la décompose exactement en oxyde zincique et rodanure ammonique.

Le *rodanure cobaltique* donne une dissolution rose qui devient bleue, puis brune par la concentration, mais elle ne produit pas de cristaux définis. Ce composé paraît ne renfermer que 1 at. d'eau ou 4,87 p. 100 sur 2 at. de sel, et ne le perd qu'à 150°. Il se dissout dans l'ammoniaque en la colorant en brun ; la dissolution donne par l'évaporation une masse brune mélangée avec des cristaux bleus, solubles dans l'alcool, qui semblent être du rodanure ammonico-cobaltique.

La dissolution du *rodanure niccolique* est d'un beau vert ; dans le dessiccateur elle forme peu à peu un sirop qui sèche et laisse une poudre cristalline jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool et qui renferme sur 2 at. de sel 1 at. d'eau ou 4,86 p. 100 ; il faut une chaleur de 150° pour chasser cette eau. Ce sel est soluble dans l'ammoniaque caustique, et produit une dissolution bleue, qui supporte l'évaporation, pourvu qu'on rajoute de temps en temps un peu d'ammoniaque ; on obtient ainsi des cristaux bleu-brillant qui contiennent 2 équivalents d'ammoniaque ou 28,02 p. 100 sur 1 at de sel. Ils s'effleurissent lentement

à l'air, l'eau les décompose en séparant de l'ammoniaque et de l'oxyde niccolique.

Le *rodanure ferreux* produit une dissolution incolore, qui se décompose à l'air par l'évaporation, devient rouge et se convertit en rodanure ferrique.

Le *rodanure ferrique* est la combinaison rouge connue, dont la couleur est le caractère distinctif de la présence d'un rodanure dans les réactions chimiques. Il se décompose par l'évaporation ; une partie du rodanogène est détruite, ce qui entraîne une précipitation d'oxyde ferrique, la liqueur perd sa couleur, et renferme ensuite du rodanure et du sulfate ferrique. Cette décomposition s'opère dans l'alcool aussi facilement que dans l'eau.

Le *rodanure cadmique* est moins soluble que les précédents, il se précipite pendant l'évaporation en petits cristaux brillants et incolores, qui ne contiennent pas d'eau. Une dissolution chaude et saturée de ce corps dans l'ammoniaque caustique, dépose par le refroidissement des cristaux blancs et brillants qui renferment 1 at. de sel et 1 équivalent d'ammoniaque ou 13,05 p. 100. Ces derniers produisent au contact de l'eau de l'oxyde cadmique et du rodanure ammonique neutre.

Le *rodanure bismuthique* s'obtient facilement au moyen de l'oxyde bismuthique que l'ammoniaque précipite d'une dissolution de nitrate bismuthique. La dissolution du rodanure bismuthique est orange et dépose au bout de peu de temps un sel basique jaune pulvérulent. Quand on évapore la liqueur rouge après l'avoir décantée, on obtient une poudre orange-foncé qui est du rodanure bismuthique neutre et anhydre. Le sel basique jaune se compose de $\bar{B}i\,\bar{R}h^3 + 4\dddot{\bar{B}}i + 6\bar{H}$ et contient 27,96 de rodanure bismuthique, 68,16 d'oxyde bismuthique et 3,89 d'eau. Quand ces combinaisons sont récemment préparées, l'eau les décompose en oxyde bismuthique et acide rodanhydrique, mais quand elles ont été séchées la décomposition est lente et incomplète.

Le *rodanure cuivreux* est une poudre grenue, blanche, qu'on obtient quand on précipite un mélange de sulfate cuivrique et de sulfate ferreux par une dissolution de rodanure potassique. Il est anhydre et insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Les acides concentrés le décomposent de différentes manières : l'acide nitrique forme du sulfate cuivrique et le noircit au premier moment, en donnant lieu à du rodanure cuivrique ; l'acide chlorhydrique le dissout à chaud et précipite ensuite du chlorure cuivreux ; l'acide sulfurique le détruit à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'acide sulfureux et donne lieu à du sulfate cuivrique. Il se dissout dans l'ammoniaque et en est précipité par l'acide chlorhydrique. La potasse caustique le convertit en rodanure potassique et oxyde cuivreux qui se sépare.

Le *rodanure cuivrique* se précipite sous forme d'une poudre noire veloutée, quand on mélange des dissolutions concentrées de chlorure cuivrique et de rodanure potassique. Si les dissolutions sont étendues, il se trouve mélangé avec du rodanure cuivreux, en vertu de la grande facilité avec laquelle ce sel se décompose. Il est un peu soluble dans l'eau, de sorte que la liqueur dont il s'est séparé conserve une couleur brune. Il est anhydre. On ne peut pas le laver avec de l'eau sans le décomposer, il se forme du rodanure cuivreux et la moitié du rodanogène se convertit en acide rodanhydrique, acide cyanhydrique et acide sulfurique. Une chaleur modérée le décompose facilement quand il est à l'état sec. La dissolution saturée de ce sel dans l'ammoniaque caustique concentrée, produit, quand on la mélange avec de l'alcool anhydre, un précipité d'une combinaison ammoniacale bleue qui contient 1 at. de sel et 1 équiv. d'ammoniaque = 15,98 p. 100. Cette combinaison se dissout dans une petite quantite d'eau en lui communiquant une couleur bleue, une plus grande quantité d'eau en précipite du rodanure cuivrique basique vert et floconneux, tandis que la dissolution contient du rodanure ammonique et très-peu de cuivre dissous. Soumise à la distillation sèche elle donne entre autres produits des cristaux de rodanure ammonique.

J'ai déjà indiqué plus haut (p. 21) les raisons qui m'ont décidé à proposer de remplacer, dans la nouvelle édition allemande de mes Éléments de chimie, le mot d'acide hyposulfureux par *acide dithyoneux*, et d'appeler les sels des *dithyonites*.

HYPOSULFITES. — M. *Rammelsberg* (1) a fait sur ces sels un très-beau travail, dont je vais retracer ici les résultats principaux. Leur formule est $\dot{R}\ddot{\bar{S}}$.

Le *sel potassique* est déliquescent, mais on peut l'obtenir à l'état cristallisé dans le dessiccateur, où les cristaux semblent perdre une partie de leur eau de cristallisation, bien que la proportion d'eau qu'ils renferment soit peu commune, car sur 3 at. de sel ils n'en contiennent que 1 at. = 3,03 p. 100, qui est entièrement chassé à 200°. Quand on le chauffe à l'abri du contact de l'air il devient rouge-cinabre et se compose alors de $\dot{K}\dddot{S} + K$; l'alcool en extrait le sulfure potassique. Il ne se forme pas trace de sulfite dans cette réaction.

Le *sel sodique* cristallise en grands prismes rhomboïdaux, dont les arêtes aiguës sont remplacées par des faces et qui sont terminés aux deux bouts par une face oblique. Ils sont inaltérables à l'air et renferment 5 at. d'eau = 36,15 p. 100; ils fondent dans leur eau de cristallisation et donnent une liqueur qui se fige lentement par le refroidissement.

(1) Pogg. Ann., LVI, 295.

Quand on les soumet à la distillation sèche, après les avoir entièrement privés d'eau, ils produisent un peu de soufre et laissent un mélange de $\dot{Na}\dddot{S}$ et de $\overset{,}{Na}$.

Le *sel ammonique* est déliquescent, mais il cristallise dans le dessiccateur en tables rhomboïdales, qui ne s'y effleurissent pas. Elles contiennent, comme le sel potassique, 3 at. de sel et 1 at. d'eau de cristallisation, ou 3.88 p. 100. A la distillation sèche elles produisent de l'eau, de l'ammoniaque et un sublimé formé d'une partie du sel non décomposé, mélangé avec du sulfite et du sulfate ammonique et un peu de soufre.

Le *sel barytique* était connu auparavant, ainsi que la quantité d'eau qu'il contient. Quand on le soumet à la distillation sèche, il perd à 170° la plus grande partie de l'eau qu'il renferme (1 poids atom.). A une température plus élevée il perd du soufre et le reste de l'eau, et après avoir chauffé au rouge on obtient un résidu contracté blanc-jaunâtre, composé de 3 at. de $\dot{Ba}\dddot{S}$, 2 at. de $\dot{Ba}\ddot{S}$ et 1 at. de $\overset{,}{Ba}$. Six atomes de soufre subliment dans cette opération. La formation du sulfite barytique est assez surprenante, car les sulfites se décomposent en général à la chaleur rouge, cependant elle est parfaitement évidente avec le sel suivant.

Le *sel strontique* produit de grands cristaux, et il n'est même pas rare que la dissolution se convertisse par l'évaporation en un seul cristal, dont la forme, il est vrai, serait difficile à déterminer. Il contient 5 at. ou 31,04 p. 100 d'eau. Il se comporte à la distillation sèche comme le précédent. Le résidu est blanc et pulvérulent. On peut facilement en extraire le sulfure strontique au moyen de l'eau; en reprenant ensuite par l'acide chlorhydrique la strontiane se dissout avec dégagement d'acide sulfureux et laisse du sulfate strontique insoluble qui ne renferme pas trace de soufre, ce qui prouve que le gaz acide sulfureux n'est pas dû à la décomposition de l'acide dithyoneux.

Le *sel calcique* qui était connu auparavant, ainsi que la quantité d'eau qu'il contient, paraît donner lieu aux mêmes produits par la distillation sèche.

Le *sel magnésique* cristallise dans le dessiccateur en prismes carrés droits, terminés par les faces d'un rhomboctaèdre. Les cristaux sont petits et ont trop peu d'éclat pour pouvoir être mesurés; ils ne s'altèrent pas à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau. L'alcool sépare de cette dissolution une dissolution plus concentrée du même sel. Il contient 6 at. = 43,95 p. 100 d'eau, dont la moitié s'échappe à 170°. Soumis à la distillation sèche, il produit de l'eau, du soufre et de l'acide sulfureux, et laisse un résidu à moitié fondu, formé de sulfate et de sulfite magnésique et de la magnésie libre.

Il forme un sel double avec le sel potassique ; cette combinaison cristallise confusément et est déliquescente à l'air. Elle est formée de $\dot{K}\ddot{\bar{S}} + \dot{Mg}\ddot{\bar{S}} + 6\dot{\bar{H}}$ et contient 24,74 p. 100 d'eau.

Le *sel manganeux* s'obtient en précipitant le sel strontique par du sulfate manganeux. Il se décompose par l'évaporation. L'alcool précipite simplement une dissolution plus concentrée.

Le *sel zincique* se décompose aussi par l'évaporation. Quand on mélange une dissolution concentrée de ce sel avec un excès d'ammoniaque et qu'on ajoute ensuite de l'alcool, on obtient un précipité formé de petites aiguilles cristallines blanches, composées de 1 at. de sel et 1 équiv. d'ammoniaque = 16,25 p. 100. L'eau les décompose en séparant l'oxyde zincique.

Le *sel ferreux* éprouve une faible décomposition pendant l'évaporation, mais on l'obtient cependant sous forme de petits cristaux verts. La meilleure manière de préparer ce sel et les deux suivants, est de suivre la méthode indiquée pour le sel manganeux.

Le *sel niccolique* fournit des cristaux verts, de la même forme que le sel magnésique ; ils renferment 6 at. d'eau, ou 38,64 p. 100. A la distillation sèche, il ne laisse que du sulfure niccolique. La dissolution de ce sel dans l'ammoniaque produit avec l'alcool anhydre une poudre cristalline bleue qui se précipite et qu'il faut laver rapidement avec de l'alcool, l'exprimer et l'introduire dans un vase fermé, parce qu'elle se décompose très-vite au contact de l'air. Elle est composée de 1 at. de sel, 2 équivalents d'ammoniaque = 19,72 p. 100, et 6 at. d'eau, 31,01 p. 100.

La dissolution du *sel cobaltique* est bleue, mais elle donne dans le dessiccateur des cristaux rouges qui ont exactement la même composition que le sel niccolique.

Le *sel plombique* était connu auparavant. Il ne noircit point à 100° comme on l'avait indiqué précédemment. Quand il a été bien séché au bain-marie, il ne présente pas trace de décomposition avant 200°. Les dissolutions des sels alcalins et des sels alcalins terreux le dissolvent et produisent des sels doubles qui ne supportent pas une chaleur élevée sans se décomposer.

Le *sel double avec la potasse* cristallise par le refroidissement d'une dissolution convenablement évaporée, en une masse cohérente formée d'aiguilles soyeuses déliées. L'eau-mère contient ordinairement un excès de sel potassique. L'acide sulfurique ne produit pas immédiatement, après avoir été versé dans la dissolution, un précipité de sulfate plombique ; ce dernier ne se montre que quelques instants plus tard et est signalé par un dégagement d'acide sulfureux et par la précipitation de soufre à l'état de liberté. Il éprouve une décomposition partielle par

l'eau, qui sépare de l'oxyde plombique en paillettes cristallines brillantes.

La composition en est représentée par la formule $2\dot{K}\ddot{\bar{S}} + \dot{Pb}\ddot{\bar{S}} + 2\dot{\bar{H}}$.

Le *sel double avec la soude*, préparé de la même manière, possède la même composition. Il existe aussi un autre sel qui a une autre composition, voyez le Rapport 1842, p. 73.

Le *sel double avec l'ammoniaque* cristallise en grands prismes rhomboïdaux incolores, dont les angles obtus ont 140° ; mais les arêtes obtuses latérales sont remplacées par des faces qui sont les plus grandes faces des cristaux, de sorte qu'ils ont l'aspect de tables carrées droites. Il est très-soluble dans l'eau, cependant la dissolution ne tarde pas à se troubler et dépose des paillettes cristallines d'oxyde plombique. La chaleur en précipite du sulfure plombique. Il est composé de $2\bar{N}\dot{\bar{H}}^4\ddot{\bar{S}} + \dot{Pb}\ddot{\bar{S}} + 3\dot{\bar{H}}$, et renferme par conséquent 1 at. d'eau de plus que le sel potassique.

Le *sel double avec la baryte* ne se forme pas au moment même où l'on mélange de l'acétate barytique avec une dissolution du sel plombique dans le sel potassique, mais il se précipite quelque temps après. Il constitue un précipité cristallin pesant.

Le *sel double avec la strontiane* s'obtient directement ; il est incristallisable et l'alcool le sépare sous forme d'un sirop épais.

Le *sel double avec la chaux* est précipité de sa dissolution par l'alcool, à l'état de grains cristallins composés de $2\dot{Ca}\ddot{\bar{S}} + \dot{Pb}\ddot{\bar{S}} + 4\dot{\bar{H}}$.

La dissolution du sel plombique dans le sel potassique produit avec le chlorure mercurique un précipité blanc et avec l'acétate cuivrique un précipité vert-pâle qui brunit peu de temps après sa formation et qui contient du plomb et du cuivre.

Le *sel mercurique* n'existe pas à l'état d'isolement, mais il forme des combinaisons avec d'autres dithyonites. On l'obtient en faisant digérer à froid de l'oxyde mercurique dans la dissolution d'un dithyonite à base alcaline. La dissolution s'opère avec production de chaleur et le sel se précipite par le refroidissement ou quand on ajoute de l'alcool.

Le *sel double avec la potasse* cristallise en prismes incolores, qui noircissent à la lumière. L'iodure potassique ne produit pas de précipité dans la dissolution de ce sel. Il est composé de $3\dot{Hg}\ddot{\bar{S}} + 3\dot{K}\ddot{\bar{S}}$ et ne contient pas d'eau.

Le *sel double avec la soude* ne cristallise pas ; l'alcool le précipite sous forme d'une masse visqueuse.

Le *sel double avec l'ammoniaque* ressemble au sel potassique, mais il est si peu stable qu'on ne peut que difficilement l'obtenir exempt de cinabre. Il renferme $4\bar{N}\dot{\bar{H}}^4\ddot{\bar{S}} + \dot{Hg}\ddot{\bar{S}} + 2\dot{\bar{H}}$.

Le *sel double avec l'oxyde cuivrique* s'obtient en versant du sulfate cuivrique dans une dissolution du sel double avec la potasse. Le mélange ne tarde pas à se troubler par la formation d'un précipité d'une belle couleur brun-rouge, qui est inaltérable à froid par la potasse et l'ammoniaque. Il contient du mercure et du cuivre à l'état d'oxyde mercureux et d'oxyde cuivreux ; la formule est $3\,\dot{\overline{\mathrm{Hg}}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}}$.

Sels doubles avec l'oxyde cuivreux. Quand on mélange une dissolution de sel potassique avec une dissolution d'acétate ou de sulfate cuivreux, on obtient une liqueur verte, qui dépose peu de temps après un précipité jaune cristallin, composé de $\dot{\mathrm{K}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + \dot{\overline{\mathrm{Cu}}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$ qui s'altère facilement. Il noircit soit dans la dissolution soit quand on le sèche. Il est soluble dans l'eau. La potasse en sépare de l'oxyde cuivreux. Quand on ajoute de l'alcool dans une dissolution de ce sel potassique on obtient un précipité oléagineux, pesant, qui se fige peu à peu et forme un sel blanc. Ce dernier est très-soluble dans l'eau et l'ébullition ne le décompose pas ; la formule qui représente sa composition est $3\,\dot{\mathrm{K}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + \dot{\overline{\mathrm{Cu}}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 3\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

Lorsqu'on emploie le sel sodique dans ces opérations, on obtient un précipité jaune qui est composé de $2\,\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 3\,\dot{\mathrm{Cu}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 3\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$, d'après M. *Lenz* (Rapp. 1842, p. 73). Quand on le dissout dans du dithyonite sodique il forme un précipité blanc qui renferme $3\,\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + \dot{\mathrm{Cu}}\,\ddot{\overline{\mathrm{S}}} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

HYPOPHOSPHITES. — M. *Wurtz* (1) a examiné quelques hypophosphites. Nous avons déjà vu, p. 23, qu'il a trouvé que leur composition doit être représentée par $\dot{\mathrm{R}}\,\dot{\overline{\mathrm{P}}} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$, et les conséquences qu'il en a déduites sur la constitution de l'acide.

Il y a des difficultés à obtenir les sels à bases alcalines à l'état cristallisé, parce qu'ils sont déliquescents à l'air et qu'ils s'oxydent peu à peu, ce qui donne naissance à de l'acide phosphoreux.

Le *sel barytique* se prépare facilement en faisant digérer du phosphore avec de l'hydrate barytique, ou même avec du sulfure barytique et de l'eau. Dans le dernier cas il est nécessaire de l'agiter avec du carbonate plombique pour enlever l'hydrogène sulfuré qui est mis en liberté. Il cristallise par l'évaporation en aiguilles blanches, qu'on obtient plus facilement en ajoutant à la dissolution de petites portions d'alcool, jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, puis on l'abandonne à elle-même. Le sel renferme 3 at. d'eau de cristallisation ou 18,88 p. 100, dont 1 at. est chassé au-dessous de 100°, tandis que les deux autres ne

(1) Ann. der Chem. und der Pharm., XLIII, 318.

se séparent du sel que lorsque celui-ci se décompose sous l'influence de la chaleur. Quand on chauffe la dissolution de ce sel, après y avoir jeté un morceau d'hydrate potassique, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'un précipité blanc qui est du phosphite barytique. Il se dissout dans 3,5 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante. L'alcool ne le dissout pas. La dissolution de ce sel dans de l'eau qui contient un excès d'acide, cristallise en tables carrées qui renferment 2 at. d'eau.

Le *sel calcique* cristallise par l'évaporation lente en petites aiguilles hexagones brillantes, solubles dans 6 p. d'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout pas davantage. Elles sont inaltérables à l'air et contiennent 2 at. = 20,94 p. 100 d'eau, qu'on ne peut pas enlever.

Le *sel plombique* est peu soluble à froid et bien soluble dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes carrés droits qui forment souvent, par leur réunion, de grandes lames. Il renferme 2 at. = 10,65 p. 100 d'eau.

Quand on traite la dissolution par un excès d'oxyde plombique, on obtient une liqueur alcaline, mais on n'a pas réussi à préparer un sel basique. Le sous-acétate plombique ne produit pas de précipité dans la dissolution de ce sel; mais quand on mélange cette dissolution avec de l'oxyde plombique elle donne naissance à du phosphite plombique et à un dégagement d'hydrogène.

OXALATES. — M. *de la Provostaye* (1) a déployé une grande exactitude à mesurer, à décrire et à dessiner des cristaux d'acide oxalique, d'oxalate potassique neutre, de bioxalate et de quadrioxalate potassique, et les mêmes sels ammoniques; on trouvera les détails dans le mémoire original.

CHROMATES. — M. *Kopp* (2) a examiné quelques chromates.

On obtient le *sel sodique* en calcinant de l'oxyde chromique avec le double de son poids de nitrate sodique, reprenant par l'eau, filtrant et évaporant. La dissolution dépose à 0° des cristaux d'un jaune pâle, transparents, parfaitement isomorphes avec le sulfate sodique et qui renferment, comme ce dernier, 10 at. = 51,9 p. 100 d'eau. Ce sel fond à la chaleur de la main et tombe en déliquescence à l'air. Quand on évapore le sel fondu à 30°, il dépose du sel anhydre qui ne cristallise pas. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel ammonique* cristallise dans une liqueur ammoniacale en aiguilles jaunes déliées qui ne renferment pas d'eau de cristallisation et qui sont inaltérables à l'air. Exposé à une température élevée, il se décompose avec production de lumière et laisse de l'oxyde vert.

Le *sel magnésique* cristallise en grands cristaux jaune-pâle isomor-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., IV, 453.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 97.



phes avec le sulfate et qui renferment, comme ce dernier, 7 at. d'eau de cristallisation (46,4 p. 100). La pesanteur spécifique de ce sel est 1,660.

Le *sel zincique* cristallise en grands cristaux jaune-topaze isomorphes avec le sulfate et renferme 7 at. = 40,5 p. 100 d'eau de cristallisation. La pesanteur spécifique en est 2,096. Il est très-soluble dans l'eau et fond à l'aide de la chaleur dans son eau de cristallisation. Le sel anhydre s'échauffe fortement quand on l'arrose avec de l'eau.

Le *sel cuivrique* s'effleurit avec une grande facilité; il se dépose de sa dissolution en cristaux verts, transparents, isomorphes avec le sulfate, et qui renferment 5 at. = 52,9 p. 100 d'eau. La pesanteur spécifique en est 2,262. Le sel anhydre est blanc; il s'échauffe au contact de l'eau et devient vert.

SELS POTASSIQUES; IODURE POTASSIQUE.—MM. *Eder* (1) et *Capaun* (2) ont fait des expériences comparatives dans le but de découvrir une méthode pour préparer l'iodure potassique, qui fût à la fois moins dispendieuse et qui le fournît à un degré de pureté plus parfait que celles qui étaient employées jusqu'à présent. Je dois renvoyer au mémoire pour les détails.

M. *Muller* (3) a trouvé que l'acide nitrique est un réactif très-sensible pour découvrir la présence d'iodate potassique dans l'iodure potassique, car une dissolution de 1 p. d'iodure potassique dans 15,000 p. d'eau, souillée de $\frac{1}{10000}$ d'iodate potassique, jaunit distinctement quand on y verse de l'acide nitrique.

FLUORURE POTASSIQUE. — M. *H. Rose* (4) a montré qu'on peut obtenir le fluorure potassique avec ou sans eau de cristallisation quand on fait cristalliser la dissolution aqueuse de ce sel. Il s'est étendu à quelques considérations sur la question souvent débattue de savoir si les sels haloïdes se convertissent, en se dissolvant dans l'eau, en sels dont la base est un oxyde, d'une manière analogue aux surchlorides des corps simples électro-négatifs, qui se convertissent en acides au contact de l'eau. Il a observé que dans ce dernier cas il y a production de chaleur, ce qui prouve la formation de la nouvelle combinaison chimique, tandis que lorsque le chlorure potassique, le chlorure sodique ou le chlorure ammonique, qui ne fixent pas d'eau, se dissolvent dans l'eau, il y a au contraire un abaissement de température, engendré par le passage de l'état solide à l'état liquide. D'un autre côté les chlorures qui fixent de l'eau à l'état d'eau de cristallisation produisent de la chaleur comme d'autres sels, tandis que les sels hydratés produisent du froid en se dissolvant. Le fluorure potassique faisait une exception à cette règle parce qu'on

(1) Pharm. cent. Blatt., 1842, 265 et 273.
(2) Ibid., p. 74.
(3) Journ. für pr. Chem., XXVI, 442.
(4) Pogg. Ann., LV, 556.

ignorait que le sel déliquescent, qui, par une évaporation continue, cristallise à l'état anhydre dans la même forme que le chlorure potassique, fixe aussi une certaine quantité d'eau de cristallisation. M. *Rose*, ayant obtenu des cristaux dans une dissolution semblable, décanta la liqueur chaude pour recueillir les cristaux, et cette eau-mère se prit en une masse formée de longs cristaux rayonnés qui étaient le sel hydraté. Il obtint la même combinaison en ajoutant de l'alcool à une dissolution concentrée de fluorure potassique. Ces cristaux contiennent, d'après l'analyse, 4 at. = 38,34 p. 100 d'eau.

CYANURE POTASSIQUE. — M. *Liebig* (1) a proposé la méthode suivante pour préparer le cyanure potassique. On introduit dans un creuset de Hesse, chauffé d'avance, un mélange de 8 p. de cyanure jaune anhydre et de 3 p., ou environ un poids atomique égal, de carbonate potassique anhydre bien pulvérisé; on le porte ensuite à la chaleur rouge faible et on le maintient à cette température; le sel brunit, entre en fusion, et prend ensuite une couleur plus pâle. De temps en temps on plonge dans le sel fondu l'extrémité d'une baguette de verre pour voir dans quel état il est, et quand il est bien liquide et incolore, on le décante avec précaution : tout le sel coule et laisse au fond du creuset le carbure de fer en un seul morceau.

La partie coulée est un mélange de 5 poids atomiques de cyanure potassique et de 1 poids atomique de cyanate potassique qui s'est formé au moyen de l'oxygène du carbonate potassique, dont la moitié s'est transformée, aux dépens du cyanure ferreux, en cyanure potassique, et l'autre moitié en cyanate potassique.

On peut employer le sel ainsi obtenu presque dans tous les cas où le cyanure potassique est nécessaire, sans que le cyanate potassique qui y est mélangé soit nuisible.

On extrait avec de l'eau ce qui reste attaché au creuset, on filtre la dissolution et on la fait digérer avec du sulfure de fer qui la transforme en un mélange de sulfure potassique et de cyanure ferroso-potassique dont le dernier peut être séparé par la cristallisation.

M. *Liebig* estime qu'il y a un avantage réel à utiliser ce cyanure potassique, dans la préparation de l'acide cyanhydrique, plutôt que le cyanure ferroso-potassique, attendu que ce dernier, comme nous l'avons vu page 48, ne fournit que les $\frac{1}{2}$ de la quantité d'acide cyanhydyrique que le sel pourrait produire s'il ne donnait pas lieu à la formation de la combinaison insoluble dans les acides, qui se dépose dans cette opération.

Comme il ne peut être question ici que d'un avantage du point de vue économique, il serait bien possible qu'il ne soit pas bien considérable, si toutefois il en existe un réellement. On se procure actuellement

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 285.

le cyanure jaune à un prix si bas que la perte qu'on éprouve, et qui nécessite l'emploi de $\frac{4}{6}$ ou de [illegible] de sel de plus pour obtenir la quantité voulue d'acide cyanhydrique, et la plus forte proportion d'acide sulfurique nécessaire, est entièrement compensée par les frais qu'occasionne la préparation du cyanure potassique; car 22 p. 100 de ce sel produisent de l'acide carbonique et de l'ammoniaque au lieu d'acide cyanhydrique, et une autre partie reste attachée au creuset et exige de nouvelles opérations pour pouvoir être mise à profit. A cela s'ajoute en outre un dégagement notable de gaz acide carbonique qui doit avoir lieu avant qu'on commence la distillation et qui entraîne avec lui de l'acide cyanhydrique.

M. *Liebig* a aussi attiré l'attention des chimistes sur la propriété du cyanure potassique d'être un des agents désoxydants les plus énergiques que la chimie possède. Quand on jette dans du cyanure potassique fondu et incandescent, contenu dans un creuset, de l'oxyde ferrique, de l'oxyde cuivrique et plusieurs autres oxydes, le métal se réduit et le cyanure potassique se convertit en cyanate potassique. Les oxydes stannique et antimonique produisent ainsi, à une chaleur rouge obscure, la totalité du métal réuni sous forme de régulus, et il n'y en a pas trace qui soit dispersée par la chaleur. Les sulfures de ces métaux donnent lieu au même résultat, mais le cyanure potassique est converti en rodanure potassique.

M. *Liebig* a signalé en outre l'emploi qu'on peut faire du cyanure potassique pour opérer des séparations chimiques. Le nickel et le cobalt peuvent être séparés de cette manière en vertu de la propriété des cyanures doubles de ces métaux avec le potassium d'être solubles dans une dissolution acide de ces métaux, à laquelle on ajoute un excès de cyanure potassique; quand on chauffe légèrement le mélange, le cyanure cobaltoso-potassique passe à l'état de cyanure cobaltico-potassique, qui n'est pas précipité par les acides, tandis que le cyanure double avec le nickel se décompose et précipite du cyanure niccolique. Un œil exercé découvre facilement que cette méthode n'a pas été essayée dans des analyses proprement dites, qui nécessiteraient du reste des méthodes différentes d'après les quantités relatives des métaux en présence, et qu'elle donnerait lieu à des difficultés et à des incertitudes que ne présente pas la méthode ordinaire au moyen de l'ammoniaque et de la potasse.

Il a fait continuer ces recherches dans son laboratoire par MM. *Haidlen* et *Frésénius*(1). Ces derniers ont montré que les sels qui servent à la préparation du cyanure potassique doivent être entièrement exempts d'acide sulfurique, parce que, dans le cas contraire, le cyanure qu'on obtient est souillé par du sulfure potassique, et qu'il faut employer un

(1) Ann. der Chem. und Pharm.. XLIII, 129.

creuset de fer et non un creuset de Hesse, qui donnerait un produit souillé par du silicate potassique. En outre, quand le sel est en fusion, il pénètre facilement à travers le creuset de terre.

L'emploi de ce sel comme réactif présente des difficultés de différente nature quand il est en dissolution; car les 21,75 p. 100 de cyanate potassique qu'il contient se convertissent en carbonate potassique en mettant de l'ammoniaque en liberté dans la liqueur, et les réactions de ces nouveaux produits se mélangent avec celles du cyanure potassique. Cette dissolution précipite du reste les sels des terres alcalines que le cyanure potassique pur ne précipite pas. Ils ont passé en revue les réactions que produit cette dissolution avec un grand nombre de métaux. Les sels plombiques ne donnent lieu qu'à du carbonate plombique. Ils ont trouvé que le sulfure ferreux récemment précipité, ne s'y dissout que difficilement, tandis qu'il s'y dissout très-bien quand on y ajoute de la potasse caustique. Les sels de nickel donnent un précipité qui se redissout en colorant la liqueur en jaune; l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, qui détruisent le cyanure potassique, en précipitent du cyanure niccolique; cependant la précipitation n'est *jamais* complète, même quand on chauffe la liqueur. Le sulfure niccolique se dissout facilement dans le cyanure potassique à l'aide de la chaleur, et donne une dissolution incolore. L'acide acétique en dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acide cyanhydrique, mais ne précipite pas le cyanure niccolique. Ce dernier se précipite au contraire immédiatement par l'addition d'un acide minéral.

CYANATE POTASSIQUE. — M. *Liebig* (1) a indiqué une méthode très-simple de préparer le cyanate potassique au moyen du sel précédent, qu'on fond dans ce but dans un creuset de Hesse; on jette ensuite sur la masse en fusion de la litharge, récemment calcinée, tant qu'elle en est réduite, et on active le feu de manière à réunir, par la fusion, le plomb réduit; on coule ensuite la masse fondue, on la pulvérise et on la fait bouillir, d'après la méthode ordinaire, avec de l'alcool, tant que la dissolution produit des cristaux de cyanate potassique par le refroidissement.

SELS SODIQUES; TÉTRATHYONATE SODIQUE. — MM. *Fordos* et *Gélis* (2) ont donné la méthode suivante pour la préparation du tétrathyonate sodique, nouveau sel qu'ils ont découvert. L'on dissout deux poids atomiques de dithyonite sodique dans de l'eau, et on ajoute un poids équivalent d'iode, qui se dissout sans colorer la dissolution. Il n'est pas nécessaire de prendre des poids exacts, attendu qu'on trouve facilement la quantité convenable en ajoutant l'iode par petites portions tant que la liqueur n'en est pas colorée. L'iode se combine, comme il a été dit

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 289.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 406.

page 21, avec l'un des atomes du sodium, dont l'atome d'oxygène se combine avec 1 atome d'acide dithyoneux et avec l'équivalent d'acide dithyoneux de l'autre atome du sel, d'où il résulte une dissolution de 1 at. d'iodure sodique mélangée avec 1 at de tétrathyonate sodique. Ils n'ont point indiqué la manière de séparer ces deux sels, ni si le sel sodique est soluble ou insoluble dans l'alcool : dans ce dernier cas on pourrait les séparer de l'iodure sodique par l'alcool, et l'obtenir à l'état solide Quand on abandonne la dissolution à elle-même pendant un certain temps, les éléments subissent une mutation, la soude se sature d'acide sulfurique, la dissolution dégage de l'acide sulfureux et dépose du soufre. Cette métamorphose s'opère très-rapidement sous l'influence de l'ébullition.

PHOSPHATE SODIQUE. — M. *Malaguti* (1) a attiré l'attention sur une erreur de calcul relative à la quantité d'eau que contient le phosphate sodique cristallisé. On sait qu'il perd 64 p. 100 de son poids par la calcination ; M. *Clarke* avait trouvé 64,15, et M. *Malaguti* trouva 64,25, ce qui ne correspond pas à 25 atomes, mais à 27 atomes d'eau = 64,482. Ce sel perd par l'efflorescence 62 à 62,5 p. 100 ; 62,1 correspondent à 26 atomes. Il résulte de tout ceci que les nombres admis auparavant, de 24 at. qu'il perd par l'efflorescence et de 25 qu'il perd par la calcination, doivent être remplacés par 26 et 27.

ACÉTATE SODIQUE. — M. *Anthon* (2) a observé que l'acétate sodique qui cristallise par l'évaporation spontanée renferme plus d'eau de cristallisation que celui qui se dépose par le refroidissement d'une dissolution qui a été concentrée à l'aide de la chaleur. Il a trouvé 49,8 p. 100 d'eau de cristallisation dans les cristaux qui se déposent par l'évaporation spontanée ; 49,6 correspondent à 9 atomes. L'autre sel contient 40,11 p. 100, c'est-à-dire 6 atomes. La différence de forme que doivent présenter ces cristaux n'est pas indiquée.

CARBONATE LITHIQUE. — M *Wittstein* (3) a remarqué dans la préparation du carbonate lithique au moyen de dissolutions concentrées de chlorure lithique et de carbonate ammonique que le précipité est très-faible quand on emploie du sesquicarbonate ou du bicarbonate ammonique. Il propose de dissoudre le sel ammonique dans 5 p. d'eau chaude pour chasser l'excès d'acide carbonique. Cependant il vaut mieux, sous tous les rapports, dissoudre le sel dans une moindre quantité d'eau et ajouter une quantité convenable d'ammoniaque pour saturer l'acide carbonique ; de cette manière on peut se procurer une dissolution aussi concentrée qu'on le désire. On n'obtient pas tout le lithium dans le précipité, mais le reste se retrouve à l'état de chlorure lithique, en évaporant la dissolution et calcinant le résidu.

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 51.
(2) Buchner's Repert., Z. R., XVI, 347.
(3) Buchner's Repert., Z. R., XXVIII, 30.

TÉTRATHYONATE BARYTIQUE.—MM. *Fordos* et *Gélis* (1) préparent le tétrathyonate barytique de la manière suivante : ils commencent par préparer du dithyonate barytique, en mélangeant des dissolutions concentrées de dithyonate sodique et d'acétate barytique neutre, ajoutant de l'alcool à la liqueur et lavant le précipité avec de l'alcool étendu d'eau. Pour enlever l'excès du sel barytique et l'acétate sodique, on exprime le précipité pour séparer l'alcool, on le délaie dans une petite quantité d'eau de manière à former une bouillie, et l'on ajoute de l'iode par petites portions jusqu'à ce que la liqueur se colore par l'iode. Le sel se dissout très-rapidement au commencement de l'opération; mais plus tard le tout se prend en une masse qu'il faut laver avec de l'alcool concentré pour enlever l'excès d'iode et l'iodure barytique. On exprime l'alcool du résidu, on sèche ce dernier, on le dissout dans une très-petite quantité d'eau, on filtre et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée pour obtenir le sel en question à l'état cristallisé. On peut aussi mélanger la dissolution avec de l'alcool, jusqu'à ce que le sel soit au point de se précipiter, alors on obtient au bout de vingt-quatre heures de beaux cristaux incolores. Leur forme n'a pas été mentionnée. Ce sel a une saveur amère; il est inaltérable à l'air, mais il jaunit peu à peu quand il est exposé dans de l'air humide. Il est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Sa composition s'exprime par $\dot{Ba}S^4O^5 + 2\dot{H}$; l'eau y entre pour 9,05 p. 100.

Quand on mélange la dissolution de ce sel avec des sulfates d'autres bases, on obtient un précipité de sulfate barytique et une dissolution qui contient le tétrathyonate de la base employée. On ne peut pas concentrer ces dissolutions à l'aide de la chaleur sans les décomposer, mais on peut en séparer les sels au moyen de l'alcool, comme il a été dit pour le sel barytique.

BISULFATE BARYTIQUE. — J'ai trouvé que, quand on verse de l'acide sulfurique sur du sulfate barytique calciné, et qu'on fait digérer ensemble, ce dernier se convertit en petits cristaux grenus, formés de $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, et qui se décomposent immédiatement au contact de l'eau. Si l'on décante l'acide sulfurique et qu'on le laisse absorber lentement l'humidité de l'air, il dépose des aiguilles soyeuses qui renferment $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

BISULFATE CALCIQUE. — Quand on traite du gypse calciné par l'acide sulfurique, comme il vient d'être dit à l'égard du sulfate barytique, il se convertit aussi en petits cristaux formés de grains un peu plus gros,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 489.

et renfermant $\dot{Ca}\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Ces sels acides se décomposent immédiatement au contact de l'eau, qui en extrait l'excès d'acide.

ALUN. — M. *Hertwig* (1) a déterminé les différentes quantités d'eau de cristallisation avec lesquelles l'alun forme des combinaisons définies. Quand on arrose des cristaux d'alun avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on les laisse en contact pendant quinze jours dans un flacon bien bouché, l'alun se convertit en une masse analogue à la colle d'amidon. Si l'on ajoute de l'eau, la masse s'échauffe fortement et se solidifie. L'eau bouillante la dissout, et dépose par le refroidissement une farine cristalline qui, séparée de la dissolution et redissoute dans l'eau bouillante, donne des cristaux octaédriques qui ne renferment que 32,741 p. 100 ou 14 at. d'eau. M. *Heintz* a répété cette expérience et l'a trouvée exacte, excepté à l'égard de la quantité d'eau; il a trouvé 24 at. d'eau comme dans l'alun ordinaire.

Quand on dissout de l'alun dans de l'acide sulfurique chaud et qu'on chauffe la dissolution de manière à en chasser de l'eau, elle dépose une farine grenue, dont on peut hâter la précipitation en ajoutant une nouvelle quantité d'acide sulfurique concentré. Le sel qui se dépose contient 9,4 p. 100 = 3 at. d'eau, et partage la faible solubilité dans l'eau de la préparation pharmaceutique connue sous le nom d'alumen exsiccatum ou ustum.

L'alun fondu dans son eau de cristallisation, et qu'on maintient à 100° aussi long-temps que son poids diminue, perd 18,95 p. 100, et se convertit en une masse vitreuse claire qui renferme 14 at. d'eau. Si l'on élève la température à 120°, il perd 36,094 p. 100 d'eau, et le résidu contient 5 at. d'eau. La température allant toujours en augmentant, il ne recommence à perdre de l'eau qu'à 160°; et si on le maintient à 180° jusqu'à ce que son poids devienne constant, on obtient un résidu qui ne renferme que 1 at. d'eau, tandis que la perte est de 43,5 p. 100. A 200° la moitié de l'eau qui reste est chassée, de sorte qu'on obtient enfin une combinaison qui ne contient que 1 at. d'eau sur 2 at. de sel.

SELS GLUCIQUES. — M. *v. Awdejew* (2) a examiné la composition de plusieurs sels gluciques. Il a déjà été question de cette recherche à l'occasion de la découverte d'un poids atomique du glucinium qui diffère de celui qu'on avait admis jusqu'ici. Le chlorure glucique qui cristallise dans une dissolution aqueuse, forme une masse cristalline qui contient 4 p. 100 d'eau.

Le *fluorure double de glucinium* et *de potassium* qui cristallise en écailles, d'après ses expériences, est anhydre et renferme $3\,K\,Fl + G\,Fl^3$.

Le *sulfate glucique* cristallisé est assez soluble et s'obtient le plus fa-

(1) Pogg. Ann., LV, 99 et 231.
(2) Pogg. Ann., LVI, 102.



cilement par l'évaporation spontanée. On obtient quelquefois des cristaux assez grands, qui sont des cuboctaèdres, dont les arêtes latérales sont remplacées par une petite facette. Ce sel rougit le tournesol, propriété qui est commune en général aux sels terreux. La dissolution laisse après l'évaporation à siccité une masse blanche. Sous l'influence d'une chaleur plus élevée, elle se tuméfie comme l'alun, et à la chaleur rouge-blanche, elle perd tout l'acide et laisse la glucine dans un état insoluble dans les acides. La formule du sel cristallisé est $\overline{\dddot{G}}\,\dddot{S}^3 + 12\,\dot{\overline{H}}$; il renferme 40,56 p. 100 d'eau.

On sait que la glucine fournit trois sels basiques avec l'acide sulfurique. Quand on sature avec de l'hydrate glucique une dissolution concentrée du sel précédent qu'on filtre et qu'on évapore, on obtient un sel qui a une consistance gommeuse, et dont la formule est $\overline{\dddot{G}}\,\dddot{S}$, d'après le nouveau poids atomique. Si l'on verse de l'eau dans une dissolution très-concentrée de ce sel, il se sépare en deux sels dont l'un est soluble dans l'eau, et dont l'autre, qui se précipite, renferme une plus forte proportion de base. Le premier est $\overline{\dddot{G}}\,\dddot{S}^2$ et le second $\overline{\dddot{G}}^2\,\dddot{S}$.

Un mélange de sel neutre avec du sulfate potassique, dont on prend un peu moins qu'un poids atomique, qu'on dissout dans l'eau et qu'on évapore jusqu'à une certaine concentration, dépose, au bout de quelques jours, une croûte cristalline qui est le sel double. Si, en évaporant, on dépasse une certaine concentration, les deux sels se séparent. Il est très-peu soluble dans l'eau et s'y dissout très-lentement, de sorte qu'on peut facilement en éloigner l'eau-mère par des lavages; on peut ensuite le redissoudre dans l'eau et le faire cristalliser sans qu'il se décompose. La terre et l'alcali qui y sont contenus renferment le même nombre d'atomes d'oxygène. La formule en est $3\dot{K}\,\dddot{S} + \overline{\dddot{G}}\,\dddot{S} + 6\,\dot{\overline{H}}$; il contient 11,4 p. 100 d'eau.

Sels cériques. — M. *Behringer* (1) a soumis à un nouvel examen différents sels du cérium; mais il n'y aurait aucun avantage à en rendre compte ici, parce qu'ils étaient tous mélangés avec des sels du didymium, dont il ne connaissait pas l'existence. Il a trouvé que le sulfate céreux produit avec le sulfate ammonique un sel double peu soluble, qu'on obtient le plus facilement à l'etat de précipité, en chauffant le mélange des deux sels, bien que la dissolution contienne toujours encore du cérium après l'opération. On peut ensuite redissoudre le précipité dans l'eau pure et faire cristalliser. La formule du sel sodique est $\dot{Na}\,\dddot{S} + 2\,\overline{Ce}\,\dddot{S}$

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 138.

+ 3 $\dot{H}$. Le sel ammonique est assez soluble et cristallise en rhomboèdres obtus d'une couleur rose.

M. *Mosander* (1) a montré que les sels céreux sont incolores et que la coloration rose, qu'ils présentent quelquefois, est due à un mélange de sel didymique.

On obtient le sulfate cérique en dissolvant l'oxyde pur, jusqu'à saturation, dans l'acide sulfurique concentré. Évaporé à siccité, il est d'un beau jaune ; quand on le chauffe modérément il devient d'abord orange, puis rouge-cinabre ; mais, par le refroidissement, il reprend sa couleur jaune primitive. La dissolution de ce sel dans une petite quantité d'eau froide est jaune-rougeâtre ; quand on la chauffe jusqu'à l'ébullition, elle le dépose sous forme d'une masse demi-transparente, tendre, visqueuse et très-gluante. Quand on étend la dissolution concentrée avec de l'eau froide, elle devient jaune-pâle et dépose peu de temps après, une poudre jaune de soufre, qui est un sel basique ; ce dernier exige 2500 p. d'eau pour se dissoudre.

Le *sel double avec la potasse* est entièrement insoluble dans de l'eau saturée de sulfate potassique. Quand on le redissout dans l'eau, il reste une certaine quantité de sel basique qui ne se dissout pas.

L'hydrate cérique ne se dissout pas dans les acides étendus, mais il se combine avec une certaine quantité d'acide et forme un sel basique.

Ce n'est que quand l'hydrate cérique renferme de l'oxyde lanthanique ou de l'oxyde didymique, qu'une partie de l'oxyde cérique entre en dissolution sous forme de sel double.

SELS LANTHANIQUES.— On se procure le *sulfate lanthanique* à l'état neutre, en dissolvant l'oxyde lanthanique dans l'acide sulfurique étendu, évaporant à siccité et chassant l'excès d'acide par une chaleur modérée. Il est incolore, ainsi que tous les sels lanthaniques purs. Quand on introduit le sel pulvérisé, par petites portions, dans de l'eau à + 2° ou 3°, en la refroidissant à l'extérieur, de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de 13°, en vertu de la chaleur dégagée par la combinaison du sel avec l'eau, le sel anhydre se dissout dans moins de 6 parties d'eau, et la dissolution ne s'altère pas si la température ne dépasse pas 13°. Si l'on chauffe la liqueur à 30°, le sel commence à se déposer en faisceaux cristallins groupés en étoiles, et au bout de quelques minutes elle se prend en masses par l'accroissement de cette cristallisation. Si l'on refroidit la liqueur au moment où la cristallisation commence, cette dernière continue sans être du tout arrêtée. Quand on chauffe en un seul point une dissolution qui est à 12° jusqu'à 14°, la cristallisation se propage de ce point dans la partie qui n'a pas été chauffée. Ce sel contient

(1) Fœrhandlingar vid de Skandinaviska naturforskarnes mœte, i Stockholm, 1842, p. 387.

3 at. d'eau de cristallisation, et l'explication du phénomène que nous venons de rapporter est simplement que le sel anhydre produit, par sa dissolution dans l'eau froide, un autre sel hydraté qui est plus soluble que lui. Cependant à une certaine température il y a une mutation; le sel à 3 atomes se forme, et quand celui-ci a commencé à se former il continue de même dans toute la liqueur, bien que celle-ci ne soit pas à la température où la mutation s'engage. Si l'on verse un peu d'eau sur le sel anhydre il s'échauffe et l'on obtient le même sel. Une dissolution étendue de ce sel produit, par l'évaporation, de petits prismes hexagones terminés par une pyramide à six faces. Il exige 42 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 23° pour se dissoudre, tandis qu'à 100° l'eau n'en dissout que $\frac{1}{115}$. On a utilisé cette propriété du sel lanthanique de se précipiter de sa dissolution sous l'influence de la chaleur, pour le séparer du sulfate didymique.

Quand on expose le sulfate lanthanique à une forte chaleur rouge-blanc, il perd la moitié de l'acide sulfurique qu'il contient et se convertit en sel basique.

Le *nitrate lanthanique* est un sel déliquescent, dont la dissolution dépose de grands cristaux prismatiques incolores, quand elle a été réduite à la consistance sirupeuse. Chauffé à une douce chaleur, il perd son eau de cristallisation et fond en donnant un liquide transparent qui se solidifie par le refroidissement, et produit une masse vitreuse également transparente. A une température plus élevée il perd de l'acide et se convertit, par le refroidissement, en une masse blanche analogue à l'émail. Après cette opération il se compose d'un mélange de sel basique et de sel neutre qui, après la solidification, présente la propriété singulière de se réduire spontanément en une farine volumineuse, en produisant une décrépitation qui lance des parties de sel à une distance de plusieurs pouces du creuset. Une chaleur plus forte encore, de 400°, par exemple, convertit tout le sel en sel basique qui ne donne pas lieu à cette décrépitation. Quand on chauffe davantage, il se décompose et laisse l'oxyde. Le sel neutre est soluble dans l'alcool.

L'oxyde lanthanique jouit d'une force de combinaison si énergique que l'ammoniaque ne précipite dans les dissolutions de ses sels qu'un sel basique qu'on ne peut pas laver sur le filtre, parce qu'il traverse le papier sous forme d'une poudre fine : quand on l'arrose avec de l'eau pure, l'eau bouillante donne lieu au même phénomène, mais elle l'accélère. Quand on laisse le sel basique sur le filtre, il se carbonate et l'on obtient du sel neutre qui traverse le filtre et du carbonate lanthanique qui reste sur le filtre.

Le *tartrate lanthanique* est soluble dans l'ammoniaque caustique.

Sels didymiques. — La préparation du sulfate didymique a déjà été mentionnée à l'occasion de l'oxyde didymique. D'après les mesures de M. *Wallmark*, il paraît que les cristaux qu'il produit appartiennent au

système triclino-métrique. Ces cristaux se dissolvent lentement dans l'eau, bien qu'ils n'en exigent pas une grande quantité, car 5 p. d'eau à 15° ou 20° suffisent pour les dissoudre. Le sel anhydre se dissout rapidement quand on l'introduit en poudre fine et par petites portions dans de l'eau et qu'on agite. La dissolution saturée à froid dépose des cristaux quand on la chauffe à + 53°; la quantité qui s'en dépose augmente avec la température, de telle façon que 1 partie de sel exige 50,5 p. d'eau bouillante pour se maintenir en dissolution. Il n'est pas décomposé par une chaleur rouge-obscur. Quand on l'expose pendant une heure à une chaleur rouge-blanc, il perd les $\frac{2}{3}$ de l'acide qu'il contient. Avec le sulfate potassique il forme un sel double rose-améthyste, peu soluble dans l'eau et entièrement insoluble dans une dissolution saturée de sulfate potassique.

Le *nitrate didymique* est déliquescent et cristallise difficilement. La dissolution réduite à la consistance de sirop, a une belle couleur rouge qui réfléchit une couleur bleuâtre. On ne peut pas fondre ce sel sans en chasser une grande partie de l'acide ; la masse qui reste après le refroidissement n'offre pas la décrépitation mentionnée du sel lanthanique.

Sels manganiques. — M. *Lea* (1) a fait quelques expériences relatives aux réactions que produit l'oxyde manganique, $\ddot{\overline{Mn}}$, avec différents acides, mais elles n'ont pas été exécutées de manière à mériter qu'on en rapporte les détails. Il paraît toutefois qu'il existe des sels de cet oxyde avec plusieurs acides, tant organiques qu'inorganiques, que leurs dissolutions sont souvent rouges, bien que quelques sels soient eux-mêmes incolores, et que leurs dissolutions produisent des précipités verts avec le cyanure jaune ; avec le chlorure platinique elles donnent un précipité jaunâtre.

Sels de fer, cyanure ferreux. — M. *Posselt* (2) a communiqué quelques observations très-intéressantes sur le cyanure ferreux et sur les combinaisons de ce dernier avec l'acide cyanhydrique qui, comme on sait, possèdent des propriétés électro-négatives plus énergiques que l'acide cyanhydrique.

Quand on agite avec de l'éther une dissolution aqueuse de cyanure ferroso-hydrique, $2\,\overline{H}\,\overline{C}y + Fe\,\overline{C}y$, ce dernier se précipite sous forme d'écailles minces et blanches ; et si la dissolution est passablement concentrée, elle se prend en bouillie. On peut recueillir le précipité sur un filtre, le faire égoutter, le laver avec un mélange d'alcool et d'éther pour enlever l'eau, l'exprimer et le faire sécher rapidement dans le vide sur de l'acide sulfurique. Après cette opération on l'obtient à l'état d'une poudre blanche.

La préparation de cette combinaison est tout à fait facile quand on

(1) Sillimann's Americ. Journ., XLII, 81.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 163.



emploie l'éther; on n'a qu'à dissoudre du cyanure ferroso-potassique dans un peu d'eau, faire bouillir pour chasser l'air, et laisser refroidir la dissolution dans un flacon bien bouché, la mélanger ensuite avec un excès d'acide chlorhydrique privé d'air, et agiter le tout avec de l'éther; le cyanure ferroso-hydrique se sépare, comme nous l'avons dit plus haut. On enlève l'eau-mère, on dissout le précipité dans un peu d'alcool, auquel on peut ajouter un peu d'acide sulfurique pour le débarrasser complétement de la potasse; on filtre la dissolution sirupeuse si elle est trouble, puis on l'agite avec de l'éther et on lave le précipité comme plus haut.

L'éther dans cette opération n'exerce pas la moindre influence sur la composition du cyanure ferroso-hydrique, il ne se combine pas non plus avec ce dernier, mais il se borne seulement à le rendre insoluble. Une très-petite quantité d'éther suffit pour précipiter cette combinaison de sa dissolution aqueuse; la dissolution alcoolique au contraire en exige davantage.

Le cyanure ferroso-hydrique est blanc, quelquefois il est jaunâtre. A l'état sec il se conserve sans altération dans l'air sec; l'air humide le convertit rapidement en bleu de Prusse. Quand il est sec on peut le chauffer à 100° sans qu'il change de poids. A une température plus élevée il se décompose en acide cyanhydrique anhydre, qui s'échappe, et cyanure ferreux qui reste; si l'air a libre accès, le résidu est du bleu de Prusse. L'eau le dissout facilement; cependant elle le décompose peu à peu en précipitant du cyanure ferreux et mettant de l'acide cyanhydrique en liberté, qui reste dans la liqueur. Cette décomposition est plus prompte quand l'air a libre accès et le précipité est alors du bleu de Prusse. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, et donne une dissolution sirupeuse incolore; celle-ci néanmoins ne tarde pas non plus à se décomposer si l'on n'intercepte pas l'air, et elle se décompose immédiatement par l'ébullition. Quand on évapore cette dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle dépose le cyanure ferroso-hydrique en cristaux assez durs qui ont la forme de verrues.

La dissolution aqueuse du cyanure ferrico-hydrique, $3\,\overline{H}\,\overline{Cy} + \overline{Fe}\,\overline{Cy}^3$ portée à l'ébullition, dégage de l'acide cyanhydrique et dépose une poudre légère, d'un vert foncé, et qui est si fine qu'elle traverse facilement le filtre. Ce composé vert ne se décompose pas à 200°; mais à 230° ou 240° il perd un peu de cyanogène et se convertit en bleu de Prusse. L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calcul.
Fer.	33,44	2	33,83
Cyanogène. . . .	49,32	6	49,35
Eau.	16,38	3	16,78

qui correspond à la formule $\overline{Fe}\,\overline{Cy}^3 + 3\,\dot{\overline{H}}$.

On sait que, quand on mélange une dissolution de cyanure ferrico-potassique avec une dissolution de fluorure ferrico-silicique, on obtient un précipité de fluorure potassico-silicique, tandis que la liqueur contient du cyanure ferrique sous forme d'une dissolution brune et astringente, qu'on peut concentrer par l'évaporation, mais qui se convertit en bleu de Prusse avant d'arriver à siccité. Nous possédons par conséquent le cyanure ferrique à l'état de deux modifications isomériques différentes, qui correspondent à celles que présente le cyanogène dans plusieurs autres combinaisons. Cette découverte de M. *Posselt* nous donne la clef d'une autre énigme. Dans la troisième édition allemande t. IV, p. 417 et les suivantes, de mon *Traité de Chimie*, j'ai mentionné une modification isomérique des cyanures doubles, qui cristallise en écailles vertes, dont la composition est identique avec le cyanure double ordinaire, et qui ne se convertit de nouveau à l'état de la modification ordinaire que lorsqu'on la chauffe jusqu'à la fusion, opération dans laquelle une partie se décompose. Il semble évident maintenant que le cyanure ferreux de ce composé renferme le cyanogène dans la même modification isomérique que le cyanure ferrique analysé par M. *Posselt*. Ces combinaisons vertes de fer et de cyanogène sont assez intéressantes pour qu'on s'en occupe plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici. Les composés de cyanogène et de fer qui ont été analysés par M. *Pelouze*, appartiennent au même genre de combinaisons.

Cyanure ferrico-potassique. — M. *Posselt* a aussi attiré l'attention sur la difficulté qu'on rencontre, dans la préparation du cyanure ferrico-potassique, d'obtenir un sel rouge, cristallisé et pur, parce qu'il est, en général, mélangé avec la combinaison verte. Il prescrit dans ce but de faire passer du chlore dans une dissolution étendue de cyanure ferroso-potassique jusqu'à ce que la décomposition soit achevée, d'évaporer à l'aide de la chaleur et, quand la dissolution est arrivée au point de cristalliser, de porter à l'ébullition et d'ajouter quelques gouttes de potasse caustique, qui décompose la combinaison verte et précipite l'oxyde ferrique ; on filtre ensuite et l'on fait cristalliser par un refroidissement très-lent. Il faut prendre garde dans cette opération, de n'ajouter que la quantité de potasse nécessaire, car un excès décomposerait le sel double qu'on veut obtenir.

Emploi de cyanures de fer pour la photographie. Sidérotypie de M. *Hershel*. — M. *Hershel* (1) a trouvé qu'on peut obtenir à l'aide de la chambre obscure, dans peu d'instants, une image photographique sur du papier qui a été trempé préalablement dans une dissolution de citrate ferrico ammonique (ammonio citrate of iron, signifie préalablement $\overline{\mathrm{N}}\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}{}^4\,\overline{\mathrm{C}} + \dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\overline{\mathrm{C}}^3$), puis séché, et retrempé ensuite dans une

(1) Phil. Mag., XXI, 225.

dissolution de cyanure rouge avant de l'exposer dans la chambre obscure.

Si l'on expose le papier dans la chambre obscure après avoir été recouvert d'une couche de citrate ferrique, sans le plonger dans le cyanure, on obtient une image à peine appréciable, qui devient distincte quand on arrose le papier avec du chlorure aurique, bien que l'image ne soit pas nette au premier moment. Le papier noircit dans quelques instants et présente, ainsi que le dit M. *Hershel*, une netteté si accomplie dans tous les détails que rien ne peut la surpasser. M. *Hershel* a d'abord donné le nom de *chrysotypie* à cette opération; cependant, comme il trouva plus tard qu'une dissolution neutre d'argent produisait le même effet plus lentement, mais avec plus d'intensité, il l'appela *sidérotypie* (de σιδερος, fer). Il paraît que la lumière réduit le sel ferrique en sel ferreux, qui, à son tour, réduit le métal noble et repasse à l'état de sel ferrique. Il n'est pas nécessaire d'ajouter que lorsque l'image est produite on enlève avec de l'eau le sel qui est dans le papier.

Sulfate ferroso-ferrique. — M. *Abich* (1) a analysé un sel formé d'oxyde ferroso-ferrique et d'acide sulfurique. Pour le préparer on se procure une dissolution aqueuse modérément concentrée de 16 p. de sulfate ferreux, on la mélange avec la même quantité d'acide sulfurique concentrée, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute 1 p. d'acide nitrique fort et une dissolution concentrée de 5 à 6 p. d'alun. Quand on évapore cette dissolution au bain-marie à une température qui ne dépasse pas + 70°, une poudre vert-foncé et cristalline se sépare; on égoutte la dissolution, on redissout la poudre, à l'aide d'une douce chaleur, dans de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique, et l'on évapore lentement. On obtient ainsi des cristaux noirs qui se déposent au fond du liquide et à la surface, où ils forment une croûte qui se détache de temps à autre et tombe au fond. Ces cristaux appartiennent au système régulier, et présentent une combinaison de l'octaèdre avec l'hexaèdre. On lave ce sel avec de l'alcool fort, pour enlever l'eau et l'acide, et on le fait sécher rapidement. La couleur en est réellement vert-foncé, mais elle se rapproche du noir. Les faces des cristaux sont douées d'un éclat qui égale presque celui du diamant. Il ne s'altère pas dans un air sec, dans un flacon bien bouché. Mais quand on l'expose à l'air ordinaire, il attire l'humidité et se ternit par la formation de petits cristaux, $\overset{\cdots}{\bar{F}e}\,\overset{\cdots}{S}$, qui en recouvrent la surface.

Ce sel est composé de $3\,\overset{\cdots}{Fe}\,\overset{\cdots}{S} + 2\,\overset{\cdots}{\bar{F}}\,\overset{\cdots}{S}^3$; les cristaux contiennent 2 at. de sel combinés avec 9 at. d'eau = 15,94 p. 100. L'analyse a donné

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl., 1842, p. 5.

14,16 p. 100 d'eau; de sorte que, si l'on suppose que 1 p. 100 d'eau provienne de l'eau mère enfermée dans les cristaux, le sel contiendrait sur 1 at., 4 at. d'eau. M. *Abich* a fait observer qu'il n'a pas pu obtenir ce sel sans qu'une petite partie de l'oxyde ferrique ne fût remplacée par de l'alumine; son analyse a fourni 2,2 p. 100 d'alumine sur 17,65 p. 100 d'oxyde ferrique : c'est pour cela qu'on ajoute l'alun. Quand on évapore trop promptement la dissolution de ce sel dans de l'eau acide, ces cristaux n'ont pas le temps de se former, et l'on obtient des écailles micacées qui contiennent moins d'eau. On peut cependant empêcher la formation de ces écailles si, après avoir tout redissous dans de l'eau acide, on ajoute une quantité de sulfate cuivrique cristallisé égale à $\frac{1}{16}$ de la quantité de sulfate ferreux employée.

M. *Wackenroder* (1) a observé que plusieurs acides organiques, ainsi que leurs sels, réduisent les sels ferriques et le chlorure ferrique à l'état de sels ferroso-ferriques, les uns à froid, les autres à l'aide de la chaleur : les acides oxalique, tartrique, malique, citrique, mucique, quinique, et les acides tanniques et humiques sont de ce nombre, qu'ils soient à l'état libre ou combinés avec un alcali.

SULFATE FERRICO-POTASSIQUE. ALUN A BASE DE FER.— M. *Heintz* (2) a examiné l'alun à base de fer. Pour le préparer il mélange intimement 6 p. de sulfate ferreux et 2 p. de nitre pulvérisés; il ajoute ensuite $2\frac{1}{2}$ p. d'acide sulfurique concentré, et chauffe légèrement jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de dégagement d'acide nitreux. Il dissout ensuite la masse dans 3 à 4 fois son poids d'eau à 70° ou 80°, filtre et place la dissolution dans un endroit où elle se refroidisse très-lentement jusqu'à 0°; elle dépose pendant ce temps de grands octaèdres, qu'on peut obtenir d'une dimension encore plus grande si l'on décante l'eau-mère, qu'on l'évapore, qu'on la refroidisse à 0° et qu'on la verse de nouveau sur les cristaux. Ces cristaux ont une couleur violet-pâle. M. *Heintz* croit que le sel que j'ai décrit renfermait de l'alumine qui fait disparaître la couleur, ou bien que le sien renfermait une petite quantité d'acide ferrique qui le colorait. Il est évident que la coloration du sel dépend du mode de préparation, car le sulfate ferrico-ammonique produit aussi des cristaux incolores.

Ce sel violet diffère du sel ordinaire en plusieurs points : il devient brun et humide par la simple chaleur de la main, et paraît se convertir peu à peu sous l'influence de la chaleur en 1 at. du sel basique, composé de $2\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^2$, 1 at. de $\dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3$ et 1 at. d'acide sulfurique. Cette décomposition paraît s'accorder assez bien avec la modification qu'il éprouve entre 80° et 100°, température à laquelle il perd une pe-

(1) Archiv. der Pharm., XXVIII, 194.
(2) Pogg. Ann., LV, 333.

tite quantité d'acide sulfurique qui s'évapore. Quand on redissout le résidu dans l'eau, on n'obtient qu'une partie du sel octaédrique. Une dissolution de ce sel qui renferme un excès d'acide sulfurique, produit, à une certaine concentration par l'évaporation au bain-marie, une poudre blanche qui ne contient que 5 at. d'eau; l'alun se comporte de la même manière. Si l'on continue à évaporer ce liquide acide, on obtient un sel pénétré d'acide, et le sel qui reste quand on a enlevé l'acide ne contient que 1 at. d'eau.

M. *Anthon* (1) a fait quelques recherches sur le même sel. Il mélangeait intimement 7,8 p. d'oxyde ferrique avec 14,7 p. d'acide sulfurique concentré, opérait leur combinaison à l'aide d'une douce chaleur et ajoutait ensuite 8,72 p. de sulfate potassique. Cette dissolution produisait par l'évaporation non-seulement l'alun à base de fer ordinaire en octaèdres incolores, mais en outre un sel brun peu soluble, pour lequel il calcula une formule singulière; les résultats numériques de l'analyse s'accordent cependant parfaitement avec la formule du sel ordinaire $2\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^2 + 6\dot{\overline{H}}$.

SELS D'URANE. — Plusieurs chimistes ont fait sur les sels d'urane des recherches précises, qui ont été suscitées par la découverte de M. *Péligot*. MM. *Péligot*, *Ébelmen*, *Rammelsberg*, *Wertheim* et *Delffs* (2) ont tous publié leurs expériences.

M. *Péligot* trouva dans la propriété de l'oxyde uranique de produire avec les acides de préférence un sel basique soluble, qui donne lieu à des sels doubles avec les sels neutres d'autres bases, un fait si anormal qu'il supposa (*voyez* le Rapport précédent) dans l'oxyde l'existence d'un radical composé de 2 at. d'oxyde uraneux; ce dernier n'étant cependant point de l'oxyde uraneux, mais un corps dans une modification particulière, dans lequel l'oxygène aurait perdu sa nature électro-chimique et jouerait le même rôle que jouent le nitrogène ou l'hydrogène dans un radical composé. Cette opinion est peu chimique, et témoigne d'une disposition à inventer plutôt des explications pour aplanir les difficultés apparentes qui se présentent, qu'à s'efforcer de chercher les causes réelles par des expériences. La difficulté n'est pas grande dans cette circonstance. Les chimistes qui ont une connaissance exacte de la composition des sels doubles, savent qu'il en existe plusieurs dans lesquels les deux bases ne sont pas combinées au même degré de saturation avec l'acide et que les exemples sont fréquents où un sel neutre d'une base puissante, se combine avec un sel basique d'une base plus faible pour former un sel double. On n'a qu'à jeter un coup d'œil sur

(1) Buchner's Repert., Z, R., XXVI, 361.

(2) Pogg. Ann., LV, 229. Les autres mémoires ont été cités à l'occasion de l'urane.



les combinaisons que présente le règne minéral pour en trouver une foule de preuves. M. *Ebelmen*, dont les expériences analytiques inspirent toute confiance, a aussi adopté l'opinion bizarre de M. *Péligot*. Je laisserai cette opinion de côté dans l'exposition des sels d'urane qui suit.

Il a déjà été question dans le Rapport précédent, p. 64, et dans celui-ci, p. 76, des connaissances qu'on a acquises sur le chlorure et le sous-chlorure uraneux, ainsi je n'y reviendrai pas.

Sels uraneux. — On obtient le *sulfate uraneux*, d'après M. *Péligot*, en mélangeant une dissolution concentrée de chlorure uraneux avec de l'acide sulfurique ; la liqueur se prend en masse et cette dernière acquiert la consistance d'une gelée, avant de sécher, quand on chasse l'acide chlorhydrique et l'eau par l'évaporation. La dissolution dans l'eau produit des cristaux prismatiques verts par l'évaporation. M. *Péligot* a obtenu ce sel dans la même modification insoluble, dans laquelle je l'ai obtenu (Rapp. 1842, p. 69); il l'a envisagé comme un sel basique, mais ne l'a pas analysé. Il se forme aussi en traitant le sel prismatique par une quantité d'eau suffisante.

Le sel neutre, d'après l'analyse de M. *Péligot*, se compose de $\dot{U}\,\dddot{S} + 4\,\dot{\bar{H}}$. M. *Ebelmen* prépare ce sel d'une autre manière : il dissout l'oxyde vert, $\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$, dans un petit excès d'acide sulfurique concentré; il étend la liqueur avec de l'eau alcoolisée, bouche le flacon et le place au soleil. Le sel uraneux se dépose peu à peu, par l'influence réductive du soleil, contre les parois du flacon, tandis qu'il se forme de l'aldéhyde dans la liqueur. Quand on redissout ce sel dans l'eau, il se décompose; l'eau dissout le sel neutre et de l'acide libre et sépare un sel basique vert-grisâtre.

M. *Ebelmen* a trouvé que le sel neutre cristallisé est composé de $\dot{U}\,\dddot{S} + 2\,\dot{\bar{H}}$; l'eau équivaut à 14,34 p. 100.

M. *Péligot* a obtenu 29,7 p. 100 d'acide sulfurique, tandis que M. *Ebelmen* en a obtenu 31,85 p. 100; ce chiffre est la moyenne de quatre analyses. Si le sel renfermait 4 at. d'eau, il ne pourrait contenir que 27,94 p. 100 d'acide sulfurique.

M. *Rammelsberg* a préparé ce sel de la même manière que M. *Péligot*. Les cristaux étaient des prismes à huit pans, formés par quatre prismes rhomboïdaux de 118° 38′, dont les arêtes latérales étaient remplacées par des faces; celles qui remplaçaient les arêtes obtuses étaient en général plus grandes que les autres. Le pointement était formé par les faces d'un rhomboctaèdre très-obtus, faisant un angle de 167° 14′ (1). Il est inaltérable à l'air, mais au contact de l'eau il se décompose comme on l'a vu plus haut, si l'on n'a pas soin d'ajouter un peu d'acide sulfuri-

(1) M. *de La Provostaye* a décrit un sel d'une autre forme, qui est mentionné plus bas.

que. Il perd l'eau quand on le chauffe, cependant à 200° il conserve encore 1 at. d'eau sur 2 at. de sel. L'analyse du sel cristallisé qu'a faite M. *Rammelsberg*, s'accorde exactement avec la formule de M. *Péligot*; il a trouvé 27,2 à 28,6 p. 100 d'acide sulfurique et 4 at. d'eau de cristallisation = 25,5 p. 100. Il paraît donc évidemment que la méthode qu'a suivie M. *Ébelmen* lui a fourni un sel qui renfermait moitié moins d'eau, parce qu'il s'était déposé dans une liqueur qui contenait un grand excès d'acide sulfurique.

Sulfate uraneux basique. — La propriété que possède le sel précédent de se décomposer au contact de l'eau en acide libre et en sel basique, bien qu'il renferme l'acide le plus puissant, est un phénomène assez rare, qui prouve que les deux degrés d'oxydation de l'urane ont une tendance bien faible à former des sels neutres.

M. *Rammelsberg* prépare ce sel basique en décomposant le sel neutre par l'eau, qui produit un précipité vert-pâle, soluble dans les acides. On peut aussi l'obtenir en versant de l'ammoniaque dans la dissolution acide du sel neutre, pour saturer l'acide libre, sans cependant précipiter tout l'oxyde uraneux contenu dans la dissolution. D'après son analyse il est composé de $\dot{U}^2\dddot{S} + 3\,\dot{\bar{H}}$.

M. *Ebelmen* le prépare en dissolvant le sel neutre cristallisé dans de l'alcool faible et l'exposant à la lumière solaire. Il l'a trouvé composé de $\dot{U}^2\dddot{S} + 2\,\dot{\bar{H}}$. Un excès d'eau le décompose et l'ébullition le noircit. L'un de ces chimistes a commis une erreur dans la détermination de l'oxyde uraneux, car ils ont obtenu tous les deux à peu près la même quantité d'acide sulfurique.

	R	E	At.	Calcul.	U = 842,875
Oxyde uraneux. . .	68,47	71,53	2	71,53	
Acide sulfurique. .	19,99	19,12	1	19,17	
Eau.	11,54	9,35	2	9,30	

Oxalate uraneux. — Quand on verse de l'acide oxalique dans une dissolution de chlorure uraneux, on obtient un précipité pulvérulent blanc-verdâtre, qui est de l'oxalate uraneux. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante. La formule en est $\dot{U}\,\dddot{\bar{C}} + 3\,\dot{\bar{H}}$; il renferme 20,3 p. 100 d'eau.

Sels uraniques : chlorure uranique. — M. *Péligot* le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'oxyde uraneux chauffé au rouge; on obtient ainsi un corps cristallin jaune et peu volatil, dont le gaz est orangé. Cette combinaison est déliquescente à l'air et se compose, d'après son analyse, de

	Trouvé.	At.	Calculé.
Oxyde uraneux. .	79,0	6	79,2
Chlore.	20,6	6	20,8

$= \overline{U}\,\overline{Gl}^{3} + 2\,\dddot{\overline{U}}$. Puisqu'on peut considérer l'oxyde uranique comme un acide, on peut aussi envisager cette combinaison comme un acichloride uranique, analogue aux combinaisons de ce genre que nous connaissons avec le tungstène, le molybdène et d'autres métaux.

Le chlorure uranique ne se forme pas au moyen du chlorure uraneux qui sublime dans le courant du chlore; il paraît donc qu'il ne peut exister à l'état isolé qu'à une basse température, et dès lors il y aurait de l'intérêt à examiner la réaction que produirait le chlore sec sur le chlorure uraneux à la température ordinaire, sous l'influence du soleil, ou à l'abri de cette influence.

M. *Péligot* a analysé le sel double que forme cet acichloride avec le chlorure potassique. La formule qu'il a établie est $K\,\overline{Gl} + \dot{U}^{2}\,\overline{Gl} + 2\,\dot{\overline{H}}$; la formule rationnelle est $3\,K\,\overline{Gl} + (\overline{U}\,\overline{Gl}^{3} + 2\,\dddot{\overline{U}}) + 6\,\dot{\overline{H}}$, qui est la même que celle qui résultait de l'analyse que j'ai faite de ce sel. Quand on expose cette combinaison à une chaleur rouge intense, elle se convertit en chlorure potassique fondu, mélangé avec de l'oxyde uraneux cristallisé.

Le sel double avec l'ammoniaque a aussi conduit à la même formule. Il cristallise en rhomboèdres dans une dissolution sirupeuse.

Cyanure uranique. — D'après les expériences de M. *Fresenius* (1), le cyanure uranique se dissout dans un excès de cyanure potassique à l'aide de la chaleur, et donne une dissolution jaune, dans laquelle les acides ne produisent pas de précipité.

Sulfate uranique. — Le sulfate uranique, d'après M. *Ebelmen*, cristallise au bout d'un temps assez long dans une dissolution sirupeuse. Les cristaux s'effleurissent à l'air, mais ils ne perdent toute l'eau qu'ils contiennent qu'à une température de 300°. 100 p. d'eau, à + 22°, dissolvent 215 p. du sel cristallisé, et à 100° elles en dissolvent 350 p. Il est composé de

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Oxyde uranique. . . .	66,74	2	66,59
Acide sulfurique. . . .	18,60	2	18,69
Eau.	14,66	7	14,66

$= 2\,\dddot{\overline{U}}\,\dddot{S} + 7\,\dot{\overline{H}}$. Quand le sel a été dépouillé d'une partie ou de toute l'eau de cristallisation à l'aide de la chaleur et qu'on l'expose à l'air, il en reprend les $\frac{4}{7}$ et se convertit en $\dddot{\overline{U}}\,\dddot{S} + 3\,\dot{\overline{H}}$. Il renferme la même quantité d'eau quand il s'est effleuri à l'air. Exposé à 100° jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, il devient $\dddot{\overline{U}}\,\dddot{S} + \dot{\overline{H}}$; après cela il ne recommence à perdre de l'eau qu'à 180°.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 135.

M. *Ebelmen* a aussi examiné le sel double qu'il forme avec le sulfate potassique. Ce sel double se dépose en croûtes cristallines jaunes, inaltérables à l'air. 100 p. d'eau à 22° en dissolvent 11 p., tandis que par l'ébullition elles en dissolvent 196 p. Il perd toute l'eau de cristallisation à 120°. M. *Ebelmen* l'a trouvé composé de $\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{U}}\,\dddot{S} + 2\,\dot{\bar{H}}$, et a fait observer que j'ai analysé 3 sels différents dont aucun d'eux ne s'accorde avec le sien. Je n'en ai analysé que 2 dont l'un des deux a conduit exactement à la même formule que le sien (1). Je considère cette analyse comme une preuve de l'exactitude du poids atomique indiqué par M. *Ebelmen*, parce qu'à l'époque où j'ai fait cette analyse et où je l'ai calculée, en me fondant sur les nombres qu'on croyait exacts alors, j'ai dû analyser un sel qui, selon nos idées actuelles, renfermait un excès d'acide sulfurique.

M. *Arfwedson* (2) a analysé un sel qu'il avait préparé, et dont le sel anhydre s'accorde si bien avec la formule $2\,\dot{K}\,\dddot{S} + 3\,\dddot{\bar{U}}\,\dddot{S}$, qu'on doit nécessairement admettre l'existence d'un sel semblable. L'autre sel que j'ai analysé était évidemment un mélange de ces deux sels.

Sulfate uranoso-uranique. — M. *Ebelmen* a analysé la combinaison qu'on obtient en traitant l'oxyde uranoso-uranique par l'acide sulfurique et chassant l'excès d'acide par l'évaporation de la dissolution. Elle ne cristallise pas; sa dissolution dans l'eau est verte, elle contient 20 d'acide sulfurique et 72 d'oxyde vert, composition qui s'accorde avec la formule $2\,\dot{U}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{U}}^{2}\,\dddot{S}$.

Nitrate uranique. — La formule du nitrate est $\dddot{\bar{U}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 6\,\dot{\bar{H}}$, d'après M. *Péligot;* il renferme 21,4 p. 100 d'eau. L'analyse de M. *Ebelmen* s'accorde avec cette formule. Ce dernier a essayé en vain de produire des sels doubles avec ce sel.

Sels doubles formés par le carbonate uranique. — M. *Ebelmen* a précipité du nitrate uranique par du carbonate potassique; il a redissous le précipité d'uranate potassique dans du bicarbonate potassique, et a obtenu, par l'évaporation de la dissolution, une croûte cristalline d'une belle couleur jaune. 100 p. d'eau à 15° dissolvent 7,4 parties de sel. Il est plus soluble dans l'eau chaude. Quand on l'étend de beaucoup d'eau, il éprouve une décomposition partielle. La potasse caustique produit dans la dissolution de ce sel un précipité d'uranate potassique; quand on sèche ce sel à une température supérieure à 300°, il se convertit aussi en uranate potassique. Il ne renferme pas d'eau et se compose de $2\,\dot{K}\,\ddot{C} + \dddot{\bar{U}}\,\ddot{C}$.

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl., 1823, p. 129.
(2) Ibid., 1822, p. 419.

Lorsqu'on précipite le nitrate uranique par du carbonate ammonique, qu'on ajoute ensuite une dissolution concentrée de ce dernier, de manière à redissoudre le précipité, et qu'on chauffe à 60° ou 80° pour faciliter la saturation du sel ammonique, on obtient, par le refroidissement de la dissolution filtrée, un sel double cristallisé en grains jaunes. Ce composé ne s'altère pas quand on le conserve dans des vases fermés, mais il se décompose à l'air et sous l'influence de la chaleur. Quand on l'expose à une chaleur de 300° jusqu'à ce que son poids devienne constant, il laisse de l'oxyde uranique rouge-brique et anhydre. Lorsqu'on le porte rapidement à une température élevée, il se réduit à l'état d'oxyde uraneux. Il est formé de $2\,\bar{N}\dot{\bar{H}}^4\,\ddot{C} + \dddot{\bar{U}}\,\ddot{C}$, et ne contient pas d'eau.

M. *Delffs* a aussi examiné ce sel : le résultat de son analyse diffère un peu de celle de M. *Ebelmen;* cependant on voit clairement qu'ils ont analysé la même combinaison. Voici les résultats numériques de leurs analyses :

	Ebelmen.	Delffs.	Atomes.	Calculé.
Oxyde uranique. . . .	54,89	55,47	1	54,76
Ammoniaque.	12,65	11,33	2	13,03
Acide carbonique. . .	25,43	23,98	3	25,30
Eau.	7,76	9,22	3	6,91

La meilleure méthode, selon M. *Delffs*, pour obtenir de l'oxyde uranique pur, consiste à sursaturer du sulfate uranique concentré par du carbonate ammonique chaud, à filtrer immédiatement, si tout ce qui se précipite ne se dissout pas, à faire cristalliser et à préparer l'oxyde en chauffant les cristaux, après les avoir lavés avec de l'eau.

Oxalate uranique. — M. *Péligot* a analysé l'oxalate uranique. Il a été conduit à la même formule que j'avais déduite auparavant de l'analyse que j'en ai faite, savoir : $\dddot{\bar{U}}\,\dddot{\bar{G}} + 3\,\bar{H}$; ce sel renferme 13 p. 100 d'eau.

M. *Ebelmen* a examiné les propriétés de ce sel. Il est peu soluble dans l'eau et exige 125 p. d'eau à 14° pour se dissoudre, l'eau bouillante en dissout quatre à cinq fois plus. L'acide oxalique précipite l'oxyde uranique de ses combinaisons avec tous les acides et même avec l'acide sulfurique. Il perd 2 at. d'eau à 100° et les reprend par l'exposition à l'air ; à 300° il se convertit en oxyde uraneux. La formule du sel séché à 100° est $\dddot{\bar{U}}\,\dddot{\bar{G}} + \bar{H}$.

Sels doubles d'oxalate uranique et d'oxalate potassique. — M. *Ebelmen* a décrit deux sels doubles que forme ce sel avec l'oxalate potassique. Quand on fait digérer à chaud une dissolution d'oxalate potassique avec de l'oxyde uranique jusqu'à ce qu'elle en soit saturée

et qu'on filtre pendant qu'elle est encore chaude, elle dépose par le refroidissement de grands cristaux jaunes et transparents ; la forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique, dont les arêtes latérales aiguës sont remplacées par deux faces ainsi que les arêtes obtuses. M. *Ebelmen* a mesuré leurs angles. Ce sel perd toute l'eau de cristallisation à 100°, et une chaleur de 300° le détruit. Si dans cette dernière opération on intercepte l'air, il se convertit en un mélange d'oxyde uraneux et de carbonate potassique ; mais si l'air a libre accès, il se forme de l'uranate potassique ($\dot{K}\,\dddot{U}^2$) et du carbonate potassique. L'analyse de ce sel n'est pas sans difficultés parce l'ammoniaque précipite de la dissolution un oxyde uranique qui retient de la potasse et que le chlorure calcique en sépare de l'oxalate calcique qui entraîne de l'oxyde uranique. On peut éviter ces inconvénients en détruisant le sel par la chaleur et en le convertissant en chlorure, qu'on réduit ensuite par l'hydrogène : on obtient ainsi de l'oxyde uraneux et du chlorure potassique. La formule de ce composé est $\dot{K}\,\dddot{C} + \dddot{U}\,\dddot{C} + 3\,\dot{H}$.

Si l'on verse dans la dissolution bouillante de ce sel une quantité d'oxalate potassique égale à celle qu'il contient et qu'on laisse refroidir, on obtient un autre sel cristallisé, et la dissolution ne renferme ensuite que peu d'urane, mais presque uniquement de l'oxalate potassique. On le purifie par des cristallisations successives, la forme qu'il affecte ressemble à celle des cristaux qui se déposent par l'évaporation dans une dissolution de gypse. Il est inaltérable à l'air et perd l'eau de cristallisation un peu au-dessous de 100°. Il est composé de $5\,\dot{K}\,\dddot{C} + 2\,\dddot{U}\,\dddot{C} + 10\,\dot{H}$.

Oxalate ammonico-uranique. — M. *Péligot* a analysé le sel double avec l'oxalate ammonique ; on l'obtient en saturant ce dernier à chaud avec de l'oxalate uranique ; il se dépose par le refroidissement en prismes jaunes, composés de $N\dot{H}^4\,\dddot{C} + \dddot{U}\,\dddot{C} + 3\,\dot{H}$.

Acétate uranique. — M. *Péligot* a analysé l'acétate uranique et l'a trouvé composé de $\dddot{U}\,\bar{A} + 2\,\dot{H}$.

Sels doubles. — M. *Wertheim* a trouvé que l'acétate uranique produit des sels doubles avec un grand nombre de bases. Pour les préparer, il chauffe du nitrate uranique, en modérant la chaleur, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit détruit et que l'oxyde uranique commence à se convertir en oxyde uranoso-uranique ; il dissout alors le résidu dans un excès d'acide acétique, qu'il sature ensuite par l'autre base, et il évapore jusqu'à la cristallisation. Tous les sels doubles qu'il a analysés sont formés de 1 at. de sel à base plus forte et de 2 at. d'acétate uranique, d'après la formule $\dot{R}\,\bar{A} + 2\,\dddot{U}\,\bar{A}$. Le sel double avec la *potasse* renferme

2 at. d'eau, celui avec la *soude* est anhydre; le *sel ammonique* renferme 6 at. d'eau, le *sel barytique* 2 at., le *sel magnésique* 8 at., le *sel zincique* 3 at., et le *sel argentique* 2 at. Les sels doubles avec la potasse et avec l'oxyde argentique sont isomorphes, à ce qu'il paraît; ils présentent des octaèdres à base carrée et des prismes à base carrée. Les sels potassique et sodique laissent après la calcination un résidu formé d'uranate $= \dot{R}\,\dddot{\overline{U}}$, qui est complétement insoluble dans l'eau bouillante.

Forme cristalline de quelques sels uraniques. — M. *de La Provostaye* (1) a mesuré, décrit et dessiné des cristaux de quelques sels uraniques. Le *sulfate uraneux* est un prisme rectangulaire droit, terminé par une pyramide très-obtuse; ses cristaux appartiennent au système rhomboïdal, ainsi que ceux du *nitrate uranique*. L'*oxalate ammonico-uranique* est un prisme rectangulaire droit. Le *carbonate ammonico-uranique* présente des prismes rectangulaires obliques, appartenant au système monoclinoédrique. Le *sulfate ammonico-uranique* présente la même forme. Le sel formé de chlorure potassique et de chlorure uranique cristallise dans le système triclinoédrique; les cristaux sont des prismes obliques, dont la base est un paralléllogramme. En général ce sont des tables hexagones épaisses, dont les arêtes sont remplacées par des faces qui se rencontrent au milieu des six côtés.

Iodure zincique basique. — M. *Müller* (2) a montré que l'iodure zincique donne lieu à un sel basique tout comme le chlorure zincique. On obtient ce nouveau sel en mélangeant de l'iodure zincique avec une quantité de potasse caustique insuffisante pour précipiter l'oxyde zincique. La formule de ce sel est probablement $Zn\,\overline{I} + 3\,\dot{Z}n + 2\,\dot{\overline{H}}$. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante et en est précipité par le refroidissement. Quand on prépare l'iodure potassique en précipitant de l'iodure zincique par du carbonate potassique, le carbonate zincique qui se précipite renferme un peu de ce sel basique.

Sels doubles de cadmium. — M. *Croft* (3) a fait quelques recherches sur les sels cadmiques.

La dissolution de *chlorure cadmique* dans l'ammoniaque caustique et chaude dépose par le refroidissement des grains cristallins qui sont composés de $Cd\,\overline{Cl} + \overline{N}\,\overline{H}^3$. Quand on expose du chlorure cadmique sec dans une atmosphère de gaz ammoniac, il absorbe ce gaz avec production de chaleur et augmente considérablement de volume. Dans cette opération il se combine avec trois équivalents d'ammoniaque, dont il en perd deux quand on l'expose à l'air.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., v, 47, et vi, 165.
(2) Journ. für pr. Chem., xxvi, 441.
(3) Phil. Mag., xxi, 355.

Avec le chlorure potassique il forme un sel double composé du même nombre d'atomes des deux sels. La dissolution chaude et concentrée de ce sel le dépose sous forme d'aiguilles soyeuses qui renferment de l'eau de cristallisation ; quand on les laisse dans la liqueur, elles disparaissent peu à peu et sont remplacées par de grands rhomboèdres qui ne renferment pas d'eau.

Avec le chlorure sodique on obtient un sel double qui a la même composition, qui est très-soluble dans l'eau et qui cristallise en masses confuses analogues à des verrues ; ces cristaux contiennent 3 at. d'eau de cristallisation.

Le chlorure ammonique donne lieu aux deux mêmes composés que le chlorure potassique.

Le *bromure cadmique* se comporte avec l'ammoniaque exactement comme le chlorure, et produit avec le bromure potassique deux sels analogues à ceux qui ont été mentionnés à l'égard du chlorure cadmique.

L'*iodure cadmique* produit avec l'iodure potassique un sel double incristallisable, doué d'une grande solubilité, et qui renferme 1 at. de chacun des deux sels.

Iodure plombique bleu. — M. *Durand* (1) a observé que quand on triture de l'oxyde plombique précipité par voie humide (de l'hydrate plombique) avec de l'iode précipité de sa dissolution alcoolique par de l'eau, dans le but de l'obtenir à un état plus divisé, il donne naissance à un corps violet, qui perd de l'iode à l'air par l'évaporation et qui laisse une combinaison bleue qui ne s'altère plus à l'air. On obtient le même corps sous forme de précipité, quand on verse une dissolution d'un sel plombique dans une dissolution alcaline qui contient de l'iode dissous. Quand on chauffe cette combinaison elle devient jaune et paraît se convertir en un mélange d'iodate plombique basique et d'iodure plombique.

Carbonate plombique. — M. *Hochstetter* (2) a fait des recherches intéressantes sur les réactions qui ont lieu pendant les différentes préparations du blanc de céruse, et les a accompagnées d'analyses de plusieurs espèces de céruses. Les observations ont confirmé l'opinion que nous avons admise auparavant comme étant la plus exacte, et ses analyses s'accordent avec les résultats de M. *Mulder*, qui avait signalé (Rapp. 1840, p. 90) que la céruse est toujours un sel basique qui contient des proportions variables d'hydrate plombique.

Sulfate ammonico-plombique. — M. *Wœhler* (3) a découvert un sel double formé de sulfate plombique et de sulfate ammonique. La

(1) Journ. de Ch. méd., 2 S., VIII, 686.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 338.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 126.



meilleure manière de le préparer est de précipiter une dissolution assez concentrée d'acétate plombique par de l'acide sulfurique, d'ajouter un petit excès de ce dernier, de neutraliser ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque et de la chauffer presque jusqu'à l'ébullition. Le précipité se redissout ; mais s'il ne se dissout pas en entier, c'est un signe que le sulfate ammonique n'est pas en quantité suffisante. Le sel double cristallise par le refroidissement en cristaux déliés, transparents, brillants et anhydres. S'il ne se forme point de cristaux, on peut les faire paraître en chauffant la dissolution, en ajoutant de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle se trouble, et laissant refroidir. Il est composé de $\overline{N}\dot{\overline{H}}^4\dddot{S} + \dot{Pb}\dddot{S}$. L'eau en extrait 39,4 p. 100 de sulfate ammonique, et laisse 60,6 p. 100 de sulfate plombique.

Sels de mercure. — M. *Mialhé* (1) a fait un beau travail sur les chlorures de mercure et sur leurs combinaisons avec les chlorures alcalins, qui prouve que non-seulement le chlorure mercureux, mais aussi le métal lui-même et toutes ses combinaisons, possèdent une grande tendance à former avec les chlorures alcalins des sels doubles, composés de chlorure mercurique et d'un chlorure alcalin, dont les quantités varient selon les circonstances et selon la composition différentes des combinaisons de mercure. Ce mémoire mérite toute l'attention des pharmaciens.

Chlorure mercureux. — On sait que l'action médicinale du calomel est d'autant plus énergique que la poudre en est plus fine. M. *Soubeiran* (2) effectue cette pulvérisation au moyen d'une soufflerie qui chasse un courant d'air à travers un tube de verre large qui contient du calomel chauffé de manière à le volatiliser. Le courant d'air condense les vapeurs et les entraîne, sous forme d'une poussière d'une extrême finesse, dans un allonge d'où on le fait passer dans de l'eau qui recueille la poussière, qui ne se dépose pas auparavant. M. *Righini* (3) a montré que lorsqu'on remplace l'air par de la vapeur d'eau on obtient du chlorure mercurique dans l'eau qui se condense.

Cyanure mercurique. — M. *de La Provostaye* (4) a mesuré, décrit et dessiné les formes cristallines du cyanure mercurique ; elles appartiennent au système prismatique carré. Je renvoie pour les détails au mémoire original.

Tungstate mercurique. — M. *Anthon* (5) a trouvé qu'une dissolution bouillante de chlorure mercurique produit, par l'addition d'une

(1) Ann. de Chim. et de Phys., 5, 169.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 414.
(3) Ibid., p. 416.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 159.
(5) Buchner's Repert., Z. R., XXVI, 349.

petite quantité de tungstate sodique, un précipité blanc pulvérulent et pesant qui a une saveur métallique et qui laisse un résidu d'oxyde mercurique quand on le chauffe dans une dissolution de soude caustique. Il est composé de $2\dot{Hg}\dddot{W} + \dot{Hg}$, et constitue par conséquent un sel basique. Quand on ajoute un excès de tungstate sodique, on obtient d'abord un précipité jaune, puis un précipité rouge, et enfin un précipité noir. Tous ces précipités ont des pesanteurs si différentes qu'on peut les séparer par lévigation ; ils n'ont pas été analysés.

Le tungstate sodique produit dans le nitrate mercurique un précipité blanc pulvérulent qui est composé de $\dot{Hg}^3\dddot{W}^5$. Si l'on emploie du bitungstate ammonique, il se forme un précipité blanc et pesant qui est composé de $\bar{N}\dot{\bar{H}}^4\dddot{W} + \dot{Hg}\dddot{W} + 2\dot{\bar{H}}$. Quand on chauffe ce dernier de manière à chasser l'eau, l'ammoniaque s'échappe en même temps, et le résidu est du $\dot{Hg}\dddot{W}^2$, dont on peut séparer de l'acide tungstique par des lavages avec de l'eau.

TUNGSTATE MERCUREUX. — Quand on mélange du nitrate mercureux avec du tungstate sodique neutre, on obtient un précipité de tungstate mercureux $\dot{\bar{Hg}}\dddot{W}$, d'une couleur jaune qui devient plus foncée par la dessiccation à une forte chaleur.

SELS ARGENTIQUES. PARACYANURE ARGENTIQUE. — J'ai déjà mentionné, p. 44, les expériences de M. *Harald Thaulow* (1) qui ont prouvé que le cyanure argentique se convertit en paracyanure argentique, avec production de lumière, quand on le chauffe dans un appareil distillatoire. Le paracyanure argentique est un corps gris de cendre et poreux, qui prend sous le brunissoir un éclat métallique analogue à celui du bismuth. On peut facilement le réduire en une poudre fine d'une couleur presque noire. Il reste inaltérable dans un creuset brasqué exposé à la chaleur la plus intense. A l'air libre, la chaleur le décompose à la surface, où il prend une couleur argentée due à l'argent réduit à l'état métallique, mais il ne s'altère pas dans l'intérieur. Quand on le chauffe, comme il a été dit plus haut, dans un creuset qui contient de la magnésie, il se transforme en grains métalliques qui ne contiennent point de paracyanogène, mais qui sont un alliage d'argent et de magnésium métalliques. Le paracyanure argentique peut être fondu avec le mercure et produit un amalgame gris cristallin et d'une dureté excessive. La composition du paracyanure argentique, dont la préparation a été décrite plus haut, est représentée par la formule $2\,Ag + p\,\bar{C}y$.

SULFATE ARGENTIQUE. — M. *Pirwitz* (2) a observé que quand on

(1) Ugeskrift for Medicin og Pharmacie, 1842, n° 32, p. 267.
(2) Brande's Archiv der Pharm., Z. R., XXVIII, 194.

dissout l'argent dans l'acide sulfurique concentré à l'aide de la chaleur, on obtient le sulfate cristallisé en aiguilles, qui est la forme ordinaire; et que, si l'on place le tout dans l'obscurité et qu'on le recouvre légèrement, de manière que l'acide sulfurique puisse absorber l'humidité de l'air, la forme du sel change et se convertit en octaèdres réguliers.

SELS DE PLATINE. — M. *Knop* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer le cyanure potassico-platinique. On se procure, par la voie ordinaire, du chlorure platineux qu'on dissout dans du cyanure potassique pur et récemment dissous, en ayant soin d'ajouter un excès du chlorure pour qu'il n'y ait pas de cyanure potassique libre dans la liqueur; après quoi l'on filtre et l'on évapore jusqu'à la cristallisation.

Quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution chaude et saturée de ce sel dans l'eau, on ne tarde pas à voir paraître de petits cristaux aciculaires rouge de cuivre, dont la quantité augmente peu à peu tellement que toute la liqueur se prend en masse. A cette époque on interrompt le courant de chlore, car un excès de ce dernier les détruit. On fait égoutter la masse, on la presse fortement dans du papier joseph; on la dissout dans une très-petite quantité d'eau bouillante, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour détruire le cyanate et le carbonate potassique qui y restent attachés, puis on fait cristalliser la dissolution plusieurs fois de suite pour purifier le sel. M. *Knop* a analysé ce composé sous la direction de M. *Wœhler*, et l'a trouvé composé de 2 at. de cyanure potassique, 1 at. de sesquicyanure platineux et 5 at. d'eau $= 2K\text{Cy} + \text{Pt}^2\text{Cy}^3 + 5\dot{\text{H}}$.

Il présente des prismes microscopiques à quatre pans, d'un rouge de cuivre, doués de l'éclat métallique et qui ont l'aspect d'un feutre fait avec un tissu de cuivre. Au soleil, il est demi-transparent et laisse passer la couleur complémentaire verte. Il est très-soluble dans l'eau et donne une dissolution incolore. L'alcool ne le dissout pas. La dissolution de ce sel produit, avec les sels cuivriques, un précipité blanc-verdâtre; avec les sels argentiques et mercuriques, un précipité blanc; et avec les sels mercureux, un précipité bleu-foncé. Un carbonate alcalin le convertit en cyanure double. L'acide sulfurique le transforme en un corps jaune qui renferme du platine, du potassium et du cyanogène. L'acide chlorhydrique le rend jaune d'abord, puis blanc, et rouge sous l'influence de la chaleur. Quand on le chauffe, il se détruit facilement, il dégage du cyanogène, devient blanc-jaunâtre et se réduit en une masse fondue brune. Il se décompose même à la température ordinaire quand on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique.

SELS DOUBLES AVEC LE SULFITE PLATINEUX. — Dans le Rapport 1838, p. 187, j'ai mentionné un sel de platine incolore, découvert par M. *Lie-*

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 111.

big; et dans le Rapport 1839, p. 262, à l'occasion d'une découverte de M. *Dœbereiner*, j'ai été conduit à supposer que ce sel était très-probablement un sulfite de platine. M. *Boeckmann* (1) en a fait plus tard l'analyse dans le laboratoire de M. *Liebig* et l'a trouvé composé de $\text{N}\dot{\text{H}}^4\ddot{\text{S}} + \dot{\text{P}}\text{t}\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}$; ce sel est donc un sel double hydraté, composé de 1 at. de sulfite ammonique et 1 at. de sulfite platineux.

MM. *Litton* et *Schnedermann* (2) ont préparé et analysé, sous la direction de M. *Wœhler*, des sels doubles de ce genre formés de sulfite platineux et de sulfite sodique. Lorsqu'on sature une dissolution de chlorure platinique par du gaz acide sulfureux et qu'on ajoute ensuite du carbonate sodique de manière à neutraliser la liqueur, on obtient un précipité blanc ou légèrement jaunâtre, qui est un sel double de ce genre. A l'état sec, il forme une poudre blanche; il a une teinte jaunâtre tant qu'il est humide, et d'autant plus jaune que la dissolution d'où il a été précipité était plus concentrée. Il est peu soluble dans l'eau froide et donne une dissolution incolore, neutre, et qui reproduit le sel, après l'évaporation, sous forme d'une pellicule blanche. L'eau bouillante en dissout davantage et se trouble par le refroidissement.

La présence de sel marin, de sel ammoniac, de chlorure barytique, ou de nitrate argentique, en diminue beaucoup la solubilité dans l'eau, de telle façon que ces sels le précipitent de la dissolution sans l'altérer. Il n'est pas précipité par beaucoup d'autres sels.

Ce sel jouit de la propriété remarquable de ne pas indiquer la présence du platine qu'il contient, au moyen des réactifs ordinaires; ni l'hydrogène sulfuré, ni le sulfhydrate ammonique ne produisent de précipité dans sa dissolution. Mais si l'on ajoute un acide, le sulfure platineux se précipite peu à peu. (J'ajouterai que j'ai eu pendant plusieurs mois une dissolution de sel double avec l'ammoniaque, en contact avec du zinc, sans que le platine s'en soit séparé.) La potasse et la soude caustiques ne l'altèrent pas, ni même avec le concours de l'ébullition. Les sulfures alcalins n'exercent sur lui aucune action à la température ordinaire; mais ils le dissolvent entièrement à l'aide de l'ébullition, et les acides précipitent du sulfure platineux de cette dissolution. Il se décompose au contraire facilement par les acides, qui dégagent de l'acide sulfureux et qui se combinent avec la soude et avec l'oxyde platineux. Le cyanure potassique le dissout, et produit une dissolution qui dépose des cristaux de cyanure potassico-platinique par l'évaporation.

Il perd l'eau de cristallisation entre 180° et 200°; il n'éprouve ensuite aucun changement jusqu'à 240°; à une température plus élevée, il devient

(1) Traité de Chimie organique, par *Just. Liebig*, I, 102.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 316.



plus foncé et s'altère, mais il ne se décompose complétement qu'à la chaleur rouge. Il est composé de $3\dot{Na}\ddot{S}+\dot{Pt}\ddot{S}$, et contient 3 at. d'eau de cristallisation sur 2 at. de sel double.

L'oxyde platineux se dissout lentement dans de l'eau saturée d'acide sulfureux et la colore en brun-verdâtre; si dans cette dissolution on sature l'excès d'acide sulfureux par du carbonate sodique, on obtient un précipité qui est le sel qui vient d'être décrit.

Si l'on traite l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique avec la quantité de ce sel qu'ils peuvent dissoudre et qu'on évapore la liqueur à une douce chaleur, elle dégage de l'acide sulfureux et précipite une poudre jaunâtre qui est composée de $\dot{Na}\ddot{S}+\dot{Pt}\ddot{S}\dot{H}$. Cette combinaison est douée d'une plus grande solubilité que la précédente. La dissolution a une faible réaction acide et n'est pas précipitée par le sel marin; elle présente du reste les mêmes réactions que la précédente.

Cyanures d'or. — M. *Himly* (1) a communiqué de très-belles recherches sur les combinaisons d'or et de cyanogène.

On obtient le *cyanure aureux* quand on mélange une dissolution de cyanure auroso-potassique, dont nous indiquerons plus bas la préparation, avec une quantité convenable d'acide chlorhydrique et qu'on évapore. La dissolution reste limpide et ne répand point d'odeur d'acide cyanhydrique, mais à +56° l'on voit paraître des grains cristallins d'un beau jaune, qui continuent à se déposer par l'évaporation à siccité au bain-marie. Vers la fin de l'opération, il se dégage de l'acide cyanhydrique, et le résidu est un mélange de cyanure aureux et de chlorure potassique, dont on enlève ce dernier par des lavages à l'eau pure, en ayant soin d'opérer à l'abri de la lumière, car sans cela la couleur du cyanure deviendrait verdâtre. Le cyanure sec est une poudre cristalline d'un beau jaune et inaltérable sous l'action de la lumière solaire, mais elle présente un chatoiement des couleurs de l'arc-en-ciel; sous le microscope, on distingue de petites tables hexagones régulières. Soumis à la distillation sèche, il donne du gaz cyanogène et un résidu d'or. Il est insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et inattaquable par les acides les plus forts. La potasse caustique est sans action à la température ordinaire, mais à celle de l'ébullition l'or est réduit lentement et il se forme du cyanure auroso-potassique. Le sulfide hydrique n'agit pas sur lui, mais le sulfhydrate ammonique le dissout peu à peu complétement et donne une dissolution à peine colorée, dans laquelle les acides précipitent du sulfure aureux. Il se combine aisément avec des cyanures d'autres métaux pour former des cyanures doubles. Il se compose de $Au\,Cy$, c'est-à-dire de 88,367 p. 100 d'or et 11,633 de cyanogène.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 157 et 337.

Pour préparer le *cyanure auroso-potassique*, on dissout 7 p. d'or dans l'eau régale et on l'en précipite par l'ammoniaque. On lave l'or fulminant, on l'introduit dans une dissolution chaude de 6 p. de cyanure potassique pur, et l'on détache les dernières portions avec un flacon laveur, ou bien, si l'on préfère, on l'introduit avec le filtre dans la dissolution. L'or fulminant se dissout rapidement et dégage de l'ammoniaque; la dissolution est incolore. Quand la liqueur n'est pas trop étendue, le sel double cristallise par le refroidissement; dans le cas contraire il faut la concentrer par l'évaporation. L'eau-mère renferme ensuite du chlorure potassique et du carbonate potassique et ne produit plus de cristaux purs; on en sépare le cyanure aureux, comme il a été dit plus haut, et l'on dissout 77 p. de ce dernier et 23 p. de cyanure potassique dans de l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. On soumet ensuite à une nouvelle cristallisation les premiers cristaux des deux opérations, en les dissolvant dans leur poids d'eau bouillante.

Ce sel cristallise dans la même forme que le soufre (Sβ) en longs cristaux prismatiques incolores et entrelacés; au bout de dix minutes ils atteignent une longueur d'un pouce. La saveur en est salée et douceâtre et laisse un arrière-goût métallique; il est inaltérable à l'air; il se dissout dans 7 p. d'eau froide et dans moins de la moitié de son poids d'eau bouillante. L'alcool le dissout en faible quantité; l'éther ne le dissout pas.

Le chlorure mercurique précipite de sa dissolution, et particulièrement de la dissolution chaude, du cyanure aureux, et la liqueur ne renferme ensuite que du chlorure potassique et du cyanure mercurique. Le nitrate argentique précipite un cyanure double blanc, d'or et d'argent, qui noircit rapidement à la lumière. — Ce sel est anhydre et contient $\mathrm{K\,Cy} + \mathrm{Au\,Cy}$.

Le cyanure auroso-potassique a nouvellement attiré l'attention d'une manière toute spéciale, depuis qu'on l'emploie pour le dorage par voie électrique.

On obtient le *cyanure auroso-ammonique* quand on mélange une dissolution concentrée du sel précédent avec un petit excès de sulfate ammonique et qu'on précipite par l'alcool qui sépare les sulfates, tandis que le sel double reste dans la dissolution; celle-ci le fournit par l'évaporation spontanée sous forme d'une croûte formée d'un tissu de cristaux aciculaires déliés. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il ne contient pas d'eau et se décompose entre 200° et 250°. La formule en est $\mathrm{N\,H^4\,Cy} + \mathrm{Au\,Cy}$.

Le *cyanure aurique* est un sel soluble dans l'eau, qu'on prépare au moyen du cyanure aurico-argentique, dont la préparation sera indiquée plus bas, qu'on délaye avec de l'eau et qu'on traite à froid ou à une chaleur à peine tiède, par une quantité d'acide chlorhydrique un peu trop faible pour convertir tout le cyanure argentique en chlorure argentique;

le cyanure aurique reste dissous dans la liqueur, qu'on évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique et sur de la chaux vive, pour absorber l'acide chlorhydrique si elle en contenait à l'état libre. On obtient un résidu jaunâtre, cristallisé confusément, qu'on reprend par une très-faible quantité d'alcool, pour séparer le cyanure aureux qu'on recueille sur un filtre. La dissolution alcoolique produit, par l'évaporation dans le dessiccateur, de belles tables ou des feuillets cristallins. Quand on l'évapore à l'aide de la chaleur, il est toujours mélangé avec du cyanure aureux.

On peut aussi l'obtenir au moyen du cyanure aurico-potassique : dans ce but on précipite la dissolution de ce sel par de l'acide fluosilicique, on évapore la liqueur dans un dessiccateur, on reprend le résidu par de l'alcool, on filtre, et l'on évapore à la température ordinaire.

Les cristaux sont incolores et présentent de grandes tables ou des feuillets qui semblent appartenir au système régulier. Ils n'attirent pas l'humidité de l'air, cependant ils se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les cristaux contiennent de l'eau; ils fondent à 50° dans l'eau de cristallisation : à une température supérieure ils perdent de l'acide cyanhydrique, puis du cyanogène, et il reste ensuite du carbure d'or (paracyanure aurique?), qui reproduit l'or sans difficulté quand on le calcine à l'air.

Le sulfate ferrique produit un précipité jaune dans la dissolution de ce sel. Le chlorure mercurique ne produit aucun changement. Le nitrate mercureux, avec le concours de l'ébullition, donne lieu à du cyanure mercurique et à du chlorure aureux.

Le cyanure aurique contient 16,26 p. 100 d'eau et la formule en est $Au\,Cy^3 + 6\dot{H}$.

Cyanure aurico-potassique. Pour préparer ce sel, on se procure d'abord, au moyen de 36 p. d'or, une dissolution concentrée de chlorure aurique, qu'on cherche à rendre aussi neutre que possible, et on la verse goutte à goutte dans une dissolution concentrée et chaude de 46 p. de cyanure potassique. La couleur jaune du chlorure disparaît sur-le-champ et le sel double cristallise par le refroidissement en grandes tables incolores, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. La manière la plus avantageuse de retirer l'or de l'eau-mère est de la mélanger avec du sulfure potassique, et de précipiter l'or à l'état de sulfure en ajoutant un acide.

Ce sel s'effleurit à l'air et perd toute l'eau qu'il contient quand on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique. Sous l'influence d'une douce chaleur, il dégage du cyanogène et se convertit en cyanure auroso-potassique. Le chlorure mercurique ne produit aucun changement apparent dans la dissolution. Le nitrate mercureux donne un précipité jaune

à l'aide de la chaleur. La formule des cristaux est $2(\text{K}\,\overline{\text{Cy}}\,\text{Au}\,\overline{\text{Cy}}) + 3\dot{\overline{\text{H}}}$.

Cyanure aurico-ammonique. On l'obtient en saturant avec de l'hydrate aurique une dissolution de cyanure ammonique préparée préalablement par la distillation d'un mélange de cyanure ferroso-potassique et de chlorure ammonique dissous dans l'eau. Cette dissolution est incolore, on la filtre et on l'évapore; elle se recouvre pendant cette opération d'une pellicule couleur de rouille et laisse ensuite un résidu salin, qu'on reprend par l'eau, qui dissout le sel double et qui dépose par l'évaporation spontanée des tables quadrangulaires et des tables hexagones. Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. A 100° il perd de l'eau et devient laiteux; une température plus élevée le détruit. Il se compose de $\overline{\text{N}}\,\overline{\text{H}}^4\,\overline{\text{Cy}} + \text{Au}\,\overline{\text{Cy}}^3 + 2\dot{\overline{\text{H}}}$.

Le corps couleur de rouille qui se forme par la même occasion détone faiblement quand on le chauffe, ce qui est dû peut-être à la formation d'acide cyanique aux dépens de l'oxygène de l'oxyde aurique.

Cyanure aurico-argentique. Ce sel se forme quand on précipite une dissolution de cyanure aurico-potassique par du nitrate argentique neutre. Le précipité est jaunâtre et caillebotté, il devient plus foncé à la lumière; il se dissout dans l'ammoniaque, mais il est complétement insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique. Il n'a pas été analysé.

CHLORURE CHROMIQUE. — M. *Moberg* (1) a examiné quelques réactions du chlorure chromique. Je passerai en revue les faits principaux.

Quand on sèche du chlorure chromique neutre à 100° dans un courant d'air, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, il laisse une masse verte, composée de $\overline{\text{Gr}}\,\overline{\text{Gl}}^3 + 9\dot{\overline{\text{H}}}$.

A une température de 120°, il commence à devenir basique, mais il conserve la propriété d'être déliquescent et de se dissoudre dans l'eau. L'analyse qui en a été faite s'accorde très-bien avec la formule $\dddot{\overline{\text{Gr}}} + 4\overline{\text{Gr}}\,\overline{\text{Gl}}^3 + 24\dot{\overline{\text{H}}}$.

Quand on évapore à siccité la dissolution de cette combinaison et qu'on chauffe fortement le résidu, on obtient une masse qui est rouge à la surface et grise au fond. Celle-ci se dissout lentement dans l'eau froide, un peu plus facilement à chaud, et laisse un résidu vert qui ne constitue pas tout à fait $\frac{1}{4}$ p. 100 de la quantité dissoute. La dissolution a une couleur verte et contient une combinaison formée de $\dddot{\overline{\text{Gr}}} + 2\overline{\text{Gr}}\,\overline{\text{Gl}}^3 + 10\dot{\overline{\text{H}}}$; quand on la sursature d'ammoniaque, elle produit un précipité bleu et une liqueur rouge par transmission.

(1) Dissertatio chemica de chlorete chromico. Auct. A. Moberg. Frenckell, Helsingfors.

Quand on dessèche cette dissolution en l'agitant continuellement et qu'on chauffe le résidu jusqu'à 150°, elle laisse une poudre gris-rougeâtre qui est encore moins soluble dans l'eau que la précédente et qui se compose de $\dddot{Gr} + 2\,Gr\,Gl^3 + 8\,\dot{H}$. La combinaison précédente ne perd donc que 2 at. d'eau dans cette opération.

Le chlorure chromique neutre, chauffé à 170° dans un appareil distillatoire, gonfle, perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis reprend à peu près son volume primitif; à 200° il recommence à gonfler, et l'on obtient à la fin un résidu gris de cendre, qui produit une dissolution d'un vert foncé, une poudre légère et bleue qui reste en suspension et une poudre pesante et rouge qui se dépose. La dissolution verte et la poudre légère ont la même composition, savoir : $\dddot{Gr} + 3\,Gr\,Gl^3$. La poudre rouge se dissout aussi dans l'eau pure, après qu'on l'a séparée de la dissolution, et renferme $\dddot{Gr} + 2\,Gr\,Gl^3$. Il paraît donc que ce résidu n'est autre chose qu'un mélange de cette dernière avec du chlorure chromique neutre, qui se dissout dans l'eau en même temps qu'une quantité déterminée du sel basique.

Si l'on chauffe le chlorure chromique jusqu'à ce que le fond de la cornue entre en incandescence, il devient d'abord rouge et cristallin, puis il pâlit, devient gris-de-cendre, et enfin il prend une teinte verdâtre. L'eau en extrait différentes combinaisons: celle qui se dissout la première semble être du chromate chromique; la seconde est la combinaison ordinaire $\dddot{Gr} + 2\,Gr\,Gl^3$, et le résidu insoluble rouge-grisâtre est composé de $2\,\dddot{Gr} + Gr\,Gl^3$. On obtient aussi ce dernier corps quand on calcine du chlorure chromique dans un creuset de platine, et, de cette manière, il n'est pas mélangé avec les autres.

Ceci prouve évidemment l'existence de trois conbinaisons basiques; savoir : $\dddot{Gr} + 3\,Gr\,Gl^3$, $\dddot{Gr} + 2\,Gr\,Gl^3$ et $2\,\dddot{Gr} + Gr\,Gl^3$.

Le chlorure de chrome bleu qui se forme quand on traite le chromate plombique, comme l'a indiqué M. *Berlin*, par de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et qu'on refroidit le mélange artificiellement, paraît renfermer du chlorure chromique combiné avec un chlorure supérieur. Quand on le fait évaporer à la fois sur de l'acide sulfurique et sur de la chaux, il abandonne du chlore et laisse une masse boursouflée qui dégage de nouveau du chlore en se dissolvant dans l'eau.

CHLORURE CHROMEUX. — Lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène du chlorure chromique préparé par la calcination d'un mélange d'oxyde chromique et de poussière de charbon dans un courant de chlore, il dégage de l'acide chlorhydrique et devient blanc ou grisâtre. Les expériences ont donné une perte de poids de près de $\frac{1}{4}$ de son poids, la

moyenne était 24,74 p. 100. Cette perte de chlore est plus considérable que la quantité qui correspond à la transformation de $\overline{\mathrm{Cr}}\,\overline{\mathrm{Cl}}^{3}$ en $2\,\mathrm{Cr}\,\overline{\mathrm{Cl}}$, qui n'est que 21,79 p. 100. Cependant il paraît, d'après certaines circonstances, que le gaz hydrogène n'était pas parfaitement sec, et qu'une partie de la nouvelle combinaison s'est oxydée aux dépens de la vapeur d'eau et a donné lieu à de l'oxyde ; car, en reprenant le sel blanc-grisâtre par l'eau, il a laissé un résidu d'oxyde de 7 p. 100. Ce sel développe beaucoup de chaleur en se dissolvant dans l'eau, et répand une odeur de gaz hydrogène. Il est déliquescent à l'air et devient vert. La couleur de la dissolution n'a pas été indiquée, mais l'analyse s'accorde assez bien avec une combinaison de la forme $\mathrm{Cr}\,\overline{\mathrm{Cl}}$. L'auteur a l'intention de poursuivre ses recherches.

Alun de chrome. — M. *Hertvig* (1) a fait quelques expériences dans le but de déterminer la quantité d'eau contenue dans l'alun de chrome. On sait que la combinaison cristallisée en octaèdres renferme le même nombre d'atomes d'eau que l'alun d'alumine, tandis que la modification isomérique, verte et incristallisable, n'a pu être examinée sous le rapport de la quantité d'eau combinée qu'elle renferme. Quand on évapore la modification verte jusqu'à consistance sirupeuse, qu'on la mélange avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on continue à l'évaporer jusqu'à une température de 200°, on voit paraître des vapeurs d'acide sulfurique ; elle dépose l'alun de chrome vert sous forme d'une poudre verte qu'on peut très-bien laver avec de l'eau, après le refroidissement de la liqueur, car elle est complétement insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.

Quand on chauffe à 200° l'alun de chrome violet dans un creuset de platine et qu'on le maintient à cette température tant qu'il perd de son poids, l'on en chasse une quantité d'eau qui équivaut à 39,3 p. 100, et il reste $\dot{\mathrm{K}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}\,\dddot{\mathrm{S}}^{3} + 2\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$. Ce composé est insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout peu à peu sous l'influence d'une ébullition prolongée ; si on le chauffe à 300° ou 400° on obtient un alun de chrome anhydre. M. *Hertvig* en a conclu que l'oxyde chromique contenu dans ces combinaisons douées d'une solubilité différente, s'y trouve dans quatre modifications différentes. Il paraît avoir oublié que le sulfate sodique qui se dépose quand on porte à 50° ou 60° une dissolution de ce sel saturée à + 33°, ne renferme pas la soude dans une modification différente de celle qui reste dans la dissolution ; que des sels peuvent être plus ou moins solubles dans l'eau, suivant la quantité d'eau qu'ils contiennent ; qu'un sel anhydre peut être entièrement insoluble dans l'eau, tandis que le sel hydraté s'y dissout, et enfin que le changement de position rela-

(1) Pogg. Ann., LVI. 95.

tive des atomes, qui est nécessaire pour que les atomes d'eau puissent s'intercaler, exige des espaces de temps différents, suivant l'affinité de la combinaison pour l'eau, et que, par conséquent, cette opération, qui peut être instantanée pour une combinaison, peut durer des heures, des semaines et des mois quand il s'agit d'une autre combinaison.

Oxalate chromico-potassique. — M. *Malaguti* (1) a signalé qu'il a obtenu, au moyen du bichromate potassique et de l'acide oxalique, un sel qu'on peut considérer comme étant une combinaison de $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}}^{2} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^{3} + 10\,\dot{\bar{H}}$; cependant, comme les sels de chaux n'accusent pas la présence de l'acide oxalique dans la dissolution de ce sel, il est évident que ce dernier ne renferme pas de l'acide oxalique (M. *Malaguti* n'a pas songé alors que le sel double que forme l'acide oxalique avec la chaux et l'acide chromique est soluble (2)), mais un acide particulier, composé de $\bar{Cr}\,C^{10}\,O^{18} + \dot{\bar{H}}$. Cette opinion est aussi admissible que celle qui consiste à envisager la crème de tartre comme une combinaison de potasse avec un acide particulier, d'après la formule $K\,C^{8}\,H^{8}\,O^{11} + \dot{\bar{H}}$.

L'on connaissait, du reste, auparavant un sel de ce genre, dans lequel néanmoins le sel potassique n'est pas un bioxalate, qui est composé de $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^{3} + 6\,\dot{\bar{H}}$, et dont la dissolution, qui est bleue, dépose des cristaux violet-foncé.

M. *Croft* (3) a décrit un autre sel qui se précipite quelquefois sous forme de grains rouges quand on mélange une dissolution très concentrée de bichromate potassique avec de l'acide oxalique. Il arrive aussi, bien que rarement, qu'il cristallise en paillettes triangulaires rouges par réflexion et par transmission. La dissolution de ce sel est verte et même vert-noirâtre quand elle est concentrée. La différence qu'il présente avec le précédent est qu'il contient deux fois plus d'eau, c'est-à-dire 12 atomes ou 28,59 p. 100. Les proportions convenables pour le préparer sont 1 poids atomique de bichromate et 7 at. d'acide oxalique.

Ce sel peut se combiner avec une nouvelle quantité d'oxalate potassique et former $3\,\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}}^{3} + 6\,\dot{\bar{H}}$, quand on en mélange la dissolution avec 2 poids atomiques d'oxalate potassique neutre, qu'on la fait bouillir et qu'on évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise. Les cristaux sont noirs ; M. *Gregory* les a préparés le premier. MM. *Graham* et *Mitscherlich* en ont déterminé la composition. M. *Croft*, pour obtenir ce sel

(1) L'Institut, n° 450, p. 279.
(2) Voyez Rapport suédois, 1830, p. 151.
(3) Phil. Mag., XXI, 197.

directeme[...] recommande de dissoudre et de faire bouillir 19 p. de bichromate [...] p. d'oxalate potassique neutre et 55 p. d'acide oxalique cristallisé. On n'a pas réussi à obtenir un sel qui ne contînt que 2 atomes de $\dot{K}\,\dddot{C}$.

Sulfosels. — J'ai examiné quelques sels formés de combinaisons sulfurées de phosphore et de sulfobase. Ceux qui contiennent des sulfures alcalins ont si peu de stabilité en présence de l'eau que je n'ai pas pu en étudier les propriétés. J'ai réussi néanmoins à en préparer par voie sèche avec des sulfures métalliques.

Je ne peux citer qu'une seule combinaison de sulfure phosphorique avec une sulfobase. C'est celle dont il a été question à la p. 28, et qu'on obtient quand on chauffe un mélange de sulfure zincique et de sulfide hypophosphoreux, avec la précaution de ménager le feu de manière à volatiliser entièrement le sulfide dans le courant de gaz hydrogène, sans cependant en chasser de la combinaison rouge avec le sulfure zincique. Elle est composée de $\acute{Zn}\,P^2S + \acute{Zn}\,\acute{P}$.

Hyposulfophosphites. — Quand on chauffe dans un courant de gaz hydrogène un mélange de sulfures métalliques et de sulfide hypophosphoreux liquide, ils se combinent avec un dégagement de chaleur plus ou moins fort et forment $\acute{R}\,\acute{P}$; à une température plus élevée ils perdent le sulfide en tout ou en partie, et laissent une combinaison de $\acute{R}^2\acute{P}$, qui supporte la chaleur rouge sans se décomposer. Les sulfures métalliques les plus électro-positifs le retiennent le plus faiblement sous l'influence d'une température élevée, tandis que les sulfures cuivrique et argentique, par exemple, le retiennent avec beaucoup plus de force. Comme ces sels ne présentent de l'intérêt, pour le présent, que parce que leur existence a été démontrée, je ne m'y arrêterai pas long-temps.

$\acute{Mn}\,\acute{P}$ est vert-jaunâtre et perd le sulfide phosphoreux à une température bien inférieure à la chaleur rouge ; les acides le décomposent, dissolvent le sulfure manganeux et, laissent $\dot{P}$ à l'état de la modification rouge.

$\acute{Fe}\,\acute{P}$ est une poudre noire qu'on peut faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique sans l'altérer.

$\acute{Cu}\,\acute{P}$ est une poudre brun-foncé, soluble en très-faible quantité dans l'acide chlorhydrique. La dissolution est jaunâtre ; l'eau en précipite la combinaison brune.

$\acute{Cu}\,\acute{P}$ est brun hépathique, et se forme quand on chauffe au rouge obscur la combinaison précédente à l'abri du contact de l'air.

$\overset{,}{\mathrm{Hg}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est un corps pulvérulent orange.

$\overset{,}{\bar{\mathrm{Hg}}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est sublimable en cristaux rouge-clair et brillants qui se laissent réduire en une poudre orange.

$\overset{,}{\mathrm{Ag}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est noir ; quand on le broie il donne une poudre brun-foncé violacée.

Sulfophosphites. — On prépare ces sels en chauffant dans un courant de gaz hydrogène un mélange de 1 poids at. de $\overset{,}{\mathrm{R}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$ et de 2 p. atom. de soufre. La formule de ces composés est $\overset{,}{\mathrm{R}}^2\ \overset{,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$; la moitié du sulfide phosphoreux sublime dans cette opération. Exposés à une forte chaleur, ils laissent $\overset{,}{\mathrm{R}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$.

$\overset{,}{\mathrm{Fe}}^2\ \overset{,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est une poudre grossière, foncée et jaunâtre, douée d'un éclat métallique faible ; elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

$\overset{,}{\mathrm{Cu}}^2\ \overset{,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est pulvérulent et d'un jaune brunâtre.

$\overset{,}{\mathrm{Hg}}^2\ \overset{,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est une poudre blanc-jaunâtre qui se décompose sous l'influence de la chaleur en $\overset{,}{\mathrm{Hg}}^2\ \overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ et $\overset{,}{\bar{\mathrm{Hg}}}^2\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$.

$\overset{,}{\mathrm{Ag}}\ \overset{,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est gris quand il est en masse et produit une poudre jaune-pâle.

Sulfophosphates. — On les obtient quand on chauffe dans un courant de gaz hydrogène un mélange de $\overset{,}{\mathrm{R}}\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$ et de 4 poids atomiques de soufre ; la moitié du sulfide phosphorique sublime dans cette opération et se dépose à l'état cristallisé. La formule de ces sels est $\overset{,}{\mathrm{R}}^2\ \overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$.

$\overset{,}{\mathrm{Cu}}^2\ \overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ est une poudre jaune-clair qui devient facilement basique quand on l'expose à une trop forte chaleur, mais la couleur ne change pas.

$\overset{,}{\mathrm{Hg}}^2\ \overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ sublime en cristaux blanc-jaunâtre brillants et un peu transparents.

$\overset{,}{\mathrm{Ag}}^2\ \overset{,,,,,}{\bar{\mathrm{P}}}$ éprouve une fusion incomplète et présente, après le refroidissement, une masse jaune à cassure terreuse. Par la pulvérisation il donne lieu à une poudre d'un beau jaune-foncé. Soumis à la distillation sèche il laisse une poudre noire de $\overset{,}{\mathrm{Ag}}^2\ \overset{,}{\bar{\mathrm{P}}}$.

ANALYSES CHIMIQUES. — ESSAI DE L'IODE. — M. *Steinberg* (1) a montré qu'on obtient une réaction d'iode bien distincte dans une dissolution qui contient une quantité d'iode assez faible pour n'être accusée

(1) Journ. für pr. Chem., XXV, 387.

par aucun autre réactif quand on y plonge un fil de platine enduit d'un peu de colle d'amidon et qui sert d'électrode positif à un courant électrique qui la traverse. Le courant électrique est le réactif le plus sensible pour découvrir la quantité la plus faible d'un iodure, tout comme nous savons que l'iodure potassique est le réactif le plus sensible pour accuser la présence du courant hydroélectrique le plus faible.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — M. le comte *Schaffgotsch* (1) a proposé une nouvelle méthode pour déterminer l'acide carbonique contenu dans des carbonates solides :

On fond du borax dans un creuset de platine, dont on connaît le poids, on le réduit en verre, et on le maintient à l'état liquide tant qu'il perd de son poids; puis on détermine le poids du creuset avec le verre qu'il contient. On introduit ensuite dans le creuset une quantité de carbonate pulvérisé et bien séché qui ne dépasse pas la sixième partie du poids du verre de borax et l'on chauffe de manière à mettre ce dernier de nouveau en fusion; l'acide carbonique est chassé peu à peu sans effervescence, la base se dissout, et l'on continue la fusion jusqu'à ce que le poids de la masse devienne constant. Si la substance sur laquelle on opère contient de l'eau, on détermine cette dernière par une expérience particulière, et l'on soustrait ensuite la quantité d'eau de la perte de poids que le creuset a éprouvée dans l'expérience précédente. Cette méthode a toute l'apparence d'être à la fois commode et suffisamment exacte; il l'a prouvé en effet par l'analyse de plusieurs carbonates connus. Je ferai observer à cette occasion que le spath d'Islande lui a fourni 44,12 à 44,16 p. 100 d'acide carbonique, résultat qui présente un excès sur la quantité d'acide carbonique obtenue par MM. *Erdmann* et *Marchand* au moyen du carbonate calcique artificiel, et qui est un peu plus faible que celui que j'ai obtenu de ce dernier, savoir : 44,24 à 44,37 p. 100.

SÉPARER LA CHAUX DE LA MAGNÉSIE. — M. *Hochstetter* (2) a fait quelques expériences destinées à contrôler l'exactitude de la méthode que j'ai indiquée (dans la 3e édition allemande de mon *Traité de chimie*, t. x, 70) pour séparer la chaux de la magnésie, quand elles sont à l'état de chlorures, au moyen de l'oxyde mercurique. Il a essayé de faire bouillir une dissolution étendue de chlorure calcique avec de l'oxyde mercurique, et a trouvé qu'il se formait une quantité notable de chlorure mercurique, tandis que l'hydrate calcique se séparait et se carbonatait aux dépens de l'air; cette dernière circonstance l'a conduit à déclarer que la méthode n'est pas exacte. Je n'ai qu'une seule observation à faire à cet égard : c'est que cette expérience n'a aucun rapport avec la méthode

(1) Pogg. Ann., LVII, 263.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII, 373.

que j'ai indiquée. Celle ci consiste à mélanger une dissolution concentrée de chlorure calcique, qui peut contenir du chlorure magnésique, avec de l'oxyde mercurique, à évaporer à siccité et à porter au rouge de manière à chasser complétement tout le mercure. L'eau dissout ensuite du chlorure calcique un peu basique, et la magnésie reste insoluble.

NOUVELLE MÉTHODE POUR PRÉCIPITER DES MÉTAUX COMBINÉS AVEC DU SOUFRE. — M. *Himly* (1) a indiqué une nouvelle méthode pour précipiter des sulfures métalliques sans faire usage d'hydrogène sulfuré. Elle consiste à mélanger la dissolution métallique avec du dithyonite sodique, $\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\bar{\mathrm{S}}}$; ce dernier ne produit pas de précipité dans la plupart des cas ; mais si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, le sulfure métallique se précipite immédiatement. L'acide arsenique, par exemple, dans un arseniate alcalin est réduit sur-le-champ de cette manière. Tous les métaux qui sont précipités par l'hydrogène sulfuré se précipitent aussi dans cette opération ; le cadmium et le bismuth néanmoins font exception. M. *Himly* a l'intention d'examiner, par de nouvelles recherches, le degré d'exactitude que présente cette méthode comme moyen de séparation. Elle a l'avantage qu'on évite l'odeur incommodante et la précipitation lente qu'occasionne l'hydrogène sulfuré; mais, d'un autre côté, le dithyonite précipite le sulfure métallique tout à la fois et combiné avec une quantité de soufre variable selon l'excès de dithyonite employé, qui se décompose entièrement en soufre et en acide sulfureux qui devient libre dans la liqueur. La portion qui sert à précipiter le sulfure métallique se convertit en acide sulfurique, parce que l'acide dithyoneux échange un atome de soufre contre un atome d'oxygène.

DÉTERMINATION DU CUIVRE DANS UNE DISSOLUTION D'UN SEL CUIVRIQUE. — M. *Levol* (2) a fait une amélioration importante à la méthode de M. *Fuchs* pour déterminer le cuivre dans une dissolution d'un sel cuivrique au moyen de la quantité de cuivre qui se dissout pour le réduire à l'état de sel cuivreux (Rapp. 1840, p. 103). Il verse la dissolution du sel dans un flacon, ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit d'un bleu transparent, achève de remplir le flacon avec de l'eau bouillie, introduit une lame de cuivre bien décapée, et referme hermétiquement. Quand le liquide est incolore il retire la lame, la lave, la sèche et la pèse. Cette méthode présente l'avantage d'être applicable à tous les sels cuivriques, quel que soit l'acide, et même avec l'acide nitrique.

SÉPARER LE MANGANÈSE DU ZINC DISSOUS DANS UNE LIQUEUR QUI RENFERME UN EXCÈS DE SEL AMMONIAC. — M. *Otto* (3) a pro-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 150.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., v, 381.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 347.

posé la méthode suivante pour séparer le manganèse du zinc, quand ils se trouvent dans une dissolution qui contient une forte proportion de sel ammoniac. On ajoute de l'ammoniaque, qui ne produit pas de précipité; on précipite ensuite les métaux par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on dissout le sulfure manganeux dans de l'acide acétique, qui ne dissout pas le sulfure zincique.

SÉPARER L'OXYDE URANIQUE D'AUTRES OXYDES SOLUBLES DANS LE CARBONATE AMMONIQUE. — Il n'y a pas de difficulté à séparer l'oxyde uranique d'oxydes métalliques insolubles dans le carbonate ammonique; mais il n'est pas facile de le séparer de ceux qui s'y dissolvent, tels que du zinc, du cobalt et du nickel. M. *Ebelmen* (1) a proposé, dans ce but, de précipiter la dissolution par du carbonate potassique et de traiter le précipité lavé avec une dissolution saturée de bichromate potassique, qui dissout l'oxyde uranique. On filtre la dissolution, on l'évapore à siccité et l'on chauffe le sel au rouge; on extrait ensuite le carbonate potassique avec de l'eau, et le résidu est de l'uranate potassique, $\dot{K}\dddot{U}^2$, qu'on peut chauffer au rouge et peser; ou bien encore on le sature par de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on le réduit dans le creuset à l'état d'oxyde uraneux en faisant entrer du gaz hydrogène par une ouverture dans le creuset et chauffant modérément au rouge; cela posé, il ne reste plus qu'à le laver et à le peser. Si l'oxyde uranique contient de l'acide phosphorique ou de l'acide arsenique, ces acides se dissolvent dans le bicarbonate potassique; mais on peut facilement les en séparer quand on ajoute à la dissolution, avant de la précipiter, une quantité de fer pesée et dissoute dans de l'eau régale. Lorsqu'on dissout ensuite l'oxyde uranique dans le bicarbonate, les acides mentionnés restent insolubles en combinaison avec l'oxyde ferrique, et on peut en déterminer le poids.

EMPLOI DU CYANURE POTASSIQUE DANS LES ANALYSES POUR SÉPARER DES MÉTAUX. — Je rappellerai ici l'attention sur les expériences de M. *Fresenius* et de M. *Haidlen* (2) destinées à séparer des métaux quantitativement au moyen de cyanure potassique. Je n'en rendrai pas compte, parce que je crois que nous possédons dans tous les cas des moyens qui sont préférables à celui-là : cependant le cas pourrait se présenter où cette méthode aurait quelque avantage. Jusqu'à présent elle a été encore trop peu étudiée.

ANALYSE DU MANGANÈSE NOIR. — M. *Ettling* (3) a indiqué une méthode pour déterminer la valeur commerciale du manganèse noir; mais elle est trop étendue pour trouver place ici.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 315.
(2) Ibid., XLIII, 139.
(3) Ibid., XLIII, 185.



Essai de l'arsenic. — MM. *Duflos* (1) et *Hirsch* ont publié une petite brochure sur l'essai de l'arsenic en général, dans laquelle ils ont exposé nettement les différentes méthodes qui ont été proposées et qui sont employées pour découvrir la présence de l'arsenic dans des cas de médecine légale. Ils ne considèrent point l'essai de Marsh comme le plus rigoureux, et admettent au premier rang la précipitation par l'hydrogène sulfuré et la réduction de l'arsenic du sulfure. Je reproduirai en peu de mots leur manière de procéder :

On introduit la substance soupçonnée, telle qu'un estomac avec ce qu'il contient, dans laquelle on ne distingue point de grains, dans une cornue tubulée, après l'avoir coupée en petits morceaux; on ajoute un poids égal d'acide chlorhydrique (dont on s'est assuré par l'hydrogène sulfuré qu'il est exempt d'arsenic), on adapte à la cornue un récipient avec un peu d'eau, et l'on distille presque tout le liquide, en chauffant sur un bain de chlorure calcique, jusqu'à ce que la masse dans la cornue soit réduite en bouillie. Après le refroidissement on la mélange avec le double de son poids d'alcool fort, et quelque temps après on recueille la partie insoluble sur une toile, où on la lave avec de l'alcool. On sépare ensuite l'alcool de la liqueur par la distillation, et l'on ajoute le résidu à l'eau acide qui a passé à la première distillation, et qui peut contenir un peu de chloride arsenieux; cela fait, on traite toute la liqueur par l'hydrogène sulfuré et on la laisse ensuite dans un vase ouvert à une température de 50° à 60° pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré; on filtre, et l'on obtient le sulfide arsenieux sur le filtre. Si la quantité en est trop faible pour en être détachée, on le dissout dans l'ammoniaque caustique, on évapore la dissolution à siccité dans une capsule de porcelaine, on arrose le résidu avec de l'acide nitrique de 1,35 à 1,40 d., qu'on chasse de nouveau par l'évaporation; puis on le mélange avec 6 à 8 p. de crème de tartre carbonisée (flux noir) et l'on en forme une pâte avec de l'eau, que l'on étend sur une lame de verre de 1 ½ à 2 lignes de large et que l'on sèche bien. On introduit ensuite cette lame ainsi préparée dans un tube de verre de 3 lignes d'ouverture et étiré en pointe à l'un des bouts, puis on le chauffe au rouge en même temps qu'on y fait passer un courant d'hydrogène qui traverse préalablement un tube garni de coton humecté avec du chlorure mercurique et un autre tube rempli de chlorure calcique. Dans cette opération l'arsenic est réduit et se dépose de la manière ordinaire. Si, au contraire, le précipité de sulfure est plus considérable, on le dissout dans une lessive de potasse chaude et étendue, dans laquelle on ajoute une quantité de salpêtre égale au poids de la potasse, l'on dessèche la liqueur et l'on fond le résidu. On dissout

(1) Das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Kœrpern, von Doctor A. Duflos und A. G. Hirsch. Breslau, 1842.

ensuite la masse fondue dans l'eau, on la sature avec de l'acide acétique, l'on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique, on précipite par l'eau de chaux, on recueille l'arseniate calcique sur un filtre, et on le mélange, pendant qu'il est encore humide, avec 4 p. d'un mélange de borax et de poussière de charbon grossièrement pulvérisé et calciné préalablement. Enfin on introduit le mélange dans un tube à sublimation, et on le chauffe, au moyen de la flamme du chalumeau, de manière à réduire l'arsenic.

Ils ont déduit de leurs recherches les résultats suivants :

1° L'arsenic à l'état métallique présente des caractères distinctifs qui suffisent pour en constater la présence.

2° Dans ce but il suffit de la plus petite quantité d'arsenic, et même d'une quantité insensible à la balance.

3° La réduction de l'arsenic à l'état métallique, est indispensable dans des recherches médico-légales, pour prouver la présence de l'arsenic dans la matière essayée.

4° D'autres réactions, quand bien même elles s'accordent parfaitement avec les propriétés de l'acide arsenieux, ne sont pas assez rigoureuses pour remplacer la réduction; cette dernière est de toute façon indispensable.

5° Quand on applique l'essai de Marsh immédiatement à des matières organiques, il exige une foule de détours et beaucoup de précautions, tandis que, ces soins n'étant pas nécessaires avec l'essai mentionné au moyen de l'hydrogène sulfuré, il en résulte que ce dernier est préférable et plus sûr.

6° Quand on se sert de l'essai de Marsh, c'est la méthode indiquée par M. *Berzélius*, qui est la meilleure pour recueillir l'arsenic (au moyen d'oxyde cuivrique, Rapp. 1840, p. 183-7).

7° Quand on fait bouillir l'essai avec de l'acide chlorhydrique, on en extrait tout l'acide arsenieux : les opérations avec la potasse et l'acide nitrique sont dès-lors superflues.

8° L'hydrogène sulfuré précipite *tout* l'acide arsenieux dissous dans l'acide chlorhydrique sous forme de sulfide arsenieux.

9° L'ancienne méthode proposée par M. *Berzélius* pour réduire l'arsenic du sulfure à l'état métallique est préférable à l'essai de Marsh, et l'on peut même employer du zinc qui n'est pas entièrement exempt d'arsenic.

10° Le traitement par l'acide nitrique, indiqué par M. *Orfila*, présente des difficultés et n'est pas rigoureux.

11° Les os à l'état normal ne contiennent point d'arsenic.

12° L'arsenic qui a été introduit dans l'organisme d'un corps vivant n'y persiste pas s'il conserve la vie, mais il en est entraîné peu à peu

Pendant cette dernière année on a en outre proposé une foule de changements à l'essai de Marsh et l'on a publié plusieurs observations à

ce sujet; je me bornerai à retracer ici celles qui méritent l'attention plus particulièrement.

M. *Otto* (1) a fait une observation importante, relative à l'emploi de la potasse caustique pour extraire l'acide arsenieux des matières organiques, et qui avait échappé à tous ceux qui ont fait usage de ce réactif. Toutes les matières qui contiennent de l'albumine et de la fibrine, qu'on traite par de la potasse caustique, produisent une dissolution qui contient du sulfure potassique et une combinaison de protéine et de potasse; et si elles renferment en même temps de l'acide arsenieux, ce dernier convertit le sulfure potassique en sulfarsenite potassique. Quand ensuite on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique, le sulfide arsenieux se précipite avec la protéine. Maintenant, si la liqueur contenait peu d'arsenic, on le perd complétement; si, au contraire, elle en contenait davantage, on en perd constamment une quantité proportionnelle au soufre nécessaire pour la formation de $\overset{'''}{As}$. M. *Otto* mélangea un grain d'acide arsenieux avec un œuf et quelques pommes de terre cuites, et traita la dissolution par la potasse caustique, d'après la règle ordinaire. La liqueur qu'il obtint, après l'avoir précipitée par un excès d'acide chlorhydrique, *ne renfermait pas d'arsenic*. Cette observation, dont on pouvait prévoir l'exactitude *a priori*, doit donc faire rejeter l'emploi de l'hydrate potassique dans l'essai de l'arsenic, quand on opère sur des matières organiques qui contiennent du soufre.

M. *Reinsch* (2) a fait de nouvelles expériences sur la méthode qu'il a indiquée, et qui consiste à précipiter l'arsenic sur du cuivre métallique dans une dissolution contenant une forte proportion d'acide chlorhydrique (Rapp. 1842. p. 99). Il l'a aussi appliquée au cas où l'arsenic a été extrait de matières organiques par de l'acide chlorhydrique; et il prétend qu'elle présente une sensibilité telle qu'elle accuse l'arsenic bien distinctement dans une liqueur qui ne contient qu'un millionième d'arsenic. Après avoir lavé la lame de cuivre avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau, il la sèche et l'introduit dans un long tube de verre, où il la chauffe au rouge pendant qu'un courant d'air lent traverse le tube. L'arsenic s'oxyde et se dépose dans les parties les plus froides du tube sous forme d'un sublimé blanc qu'on peut employer à d'autres réactions.

MM. *Fordos* et *Gélis* (3) ont indiqué que la meilleure manière de se défaire des matières organiques, avant de procéder à l'essai de Marsh, est de traiter la masse arsenicale avec 10 à 15 fois son poids de potasse caustique, de saturer la dissolution froide par de l'acide nitrique, de filtrer, de laver le précipité avec de l'acide étendu, d'évaporer à sic-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 359.
(2) Buchner's Repert, Z. R., XXVII, 313.
(3) Journ. de Chim. méd., seconde sér., V, 301.

cité, de jeter le résidu par petites portions dans un creuset chauffé fortement, et de l'employer après la déflagration à l'essai de Marsh. Ces chimistes ne connaissaient point alors l'inconvénient d'employer la potasse, que nous venons de mentionner; et ils n'ont fait aucune remarque sur l'influence que peut exercer le gaz oxyde nitrique qui, dans ce cas, se trouve mélangé avec le gaz hydrogène.

Manière de distinguer l'antimoine de l'arsenic dans l'essai de l'arsenic. — Nous avons vu dans le Rapport 1842, p. 100, que M. *Bischoff* a proposé l'emploi de la liqueur de Labarraque pour distinguer l'antimoine de l'arsenic; l'arsenic se dissout complétement, tandis que l'antimoine reste insoluble. M. *Esenwein* (1) vient de confirmer l'exactitude de cette méthode par de nouvelles expériences, et estime que toutes les autres données à cet égard sont moins rigoureuses. M. *Chevallier* (2) a également constaté les avantages de cette méthode.

M. *Meissner* (3) a proposé deux réactions dans le même but et qui ne paraissent pas manquer d'intérêt. Quand on a réduit le métal au moyen du gaz, on place à une petite distance du miroir métallique une parcelle d'iode, qu'on chauffe de manière que le gaz rencontre le métal et en soit absorbé. L'arsenic devient jaune, brillant et cristallin, tandis que l'antimoine devient rouge et mat. Si les deux métaux sont mélangés, l'eau dissoudra la combinaison d'arsenic et laissera l'iodure antimonique insoluble. On peut séparer les deux gaz avant d'opérer la réduction du métal, en les faisant passer à travers un tube muni de plusieurs boules (tube de *Liebig*) qui contiennent une dissolution de potasse caustique ou d'ammoniaque dans de l'alcool. L'hydrogène antimonié est absorbé et communique à la liqueur une couleur foncée, tandis que l'hydrogène arsenié la traverse sans en être altéré. La réaction est plus lente quand on emploie de l'ammoniaque, mais l'antimoine se précipite peu à peu de l'une et de l'autre de ces dissolutions, et la liqueur devient incolore.

M. *Wackenroder* (4) oxyde le métal réduit dans le tube de verre même, en y faisant passer un courant d'air atmosphérique et chauffant légèrement. L'acide arsenieux est plus volatil que l'oxyde antimonique, et cristallise constamment en octaèdres microscopiques très distincts; l'oxyde antimonique au contraire produit des cristaux prismatiques confus. On peut chasser entièrement l'acide arsenieux du tube, tandis que l'oxyde antimonique se suroxyde et donne lieu à une combinaison blanche et fixe, $\dddot{S}b$, qui s'attache au verre et qu'on peut réduire ensuite

(1) Buchner's Repert., Z. R., XXVIII, 174.
(2) Journ. de Chim. méd., seconde sér., VIII, 91.
(3) Journ. für pr. Chem., XXV, 243.
(4) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 447.

en la chauffant dans un courant d'hydrogène; les parties du tube où se trouvait la matière blanche deviennent alors noires.

M. *Fresenius* (1) sépare les deux métaux, dans le tube où ils ont été réduits, de la manière suivante : il fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le tube et chauffe légèrement le miroir métallique. Les deux métaux se sulfurent; le sulfide arsenieux sublime à une petite distance et forme un dépôt jaune, le sulfure antimonique au contraire reste où il est et devient noir. Cela posé, il fait passer dans le tube du gaz acide chlorhydrique et chauffe légèrement. Le sulfure antimonique se convertit en chlorure antimonique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et est entraîné par le gaz; on peut le recueillir dans l'eau pour le soumettre à un nouvel examen. Le sulfure arsenieux reste sans subir de changement, et quand l'antimoine est entièrement chassé, on peut le dissoudre dans de l'ammoniaque caustique pour l'examiner séparément.

MM. *Danger* et *Flandin* (2) recherchent l'antimoine de la manière suivante, dans les cas où l'on soupçonne un empoisonnement par l'antimoine. Ils font bouillir la matière organique avec de l'acide sulfurique, et la font refroidir au moment où elle devient liquide; ils ajoutent ensuite du nitrate sodique et continuent la carbonisation de la masse. Ils traitent la masse charbonneuse sèche par une dissolution étendue d'acide tartrique, et précipitent l'antimoine de cette dissolution par la voie ordinaire.

ANALYSES ORGANIQUES.—M. *Reiset* (3) a essayé de démontrer que l'emploi de la chaux potassée pour déterminer le nitrogène dans des matières organiques nitrogénées, est sujet à deux erreurs. La première est que le nitrogène contenu dans l'air du tube à combustion, se combine avec l'hydrogène et forme de l'ammoniaque, de sorte que les substances non nitrogénées produisent toujours un peu de nitrogène à l'analyse, et qu'il faut remplacer l'air contenu dans le tube à combustion par un gaz qui ne renferme pas de nitrogène. La seconde erreur est que, lorsqu'on recueille l'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique, on recueille en même temps des combinaisons d'hydrogène carboné, qui réduisent le chlorure platinique et forment un peu de chlorure platineux insoluble; on obtient ainsi, par la réduction du sel, du platine métallique, qui ne correspond pas à l'ammoniaque qui a été formée, d'où il résulte un excès de nitrogène.

Ces observations ont suscité de nouvelles recherches de la part de M. *Will* (4) et de M. *Fownes* (5), au moyen desquelles ils ont prouvé

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 361.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 446.
(3) Ibid., XXVII, 34.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 95.
(5) Ibid., p. 104.



que les objections de M. *Reiset* ne sont pas fondées, et qu'on n'obtient pas trace d'ammoniaque quand on opère sur des substances parfaitement exemptes de nitrogène. M. *Will* a fait passer 3 à 4000 centimètres cubes d'air pur, et autant de gaz nitrogène pur, sur un mélange de sucre et de chaux potassée pendant la décomposition dans un tube de verre très-long, sans qu'il se formât trace d'ammoniaque. Des cristaux d'étain métallique, préparés par voie humide, produisirent avec un mélange de chaux et de soude des traces à peine appréciables du sel platinique double, tandis que des cristaux qui avaient été maniés entre les doigts, avant l'expérience, donnèrent lieu à une quantité bien appréciable de sel ammonico-platinique. M. *Will* attribue le résultat qu'a obtenu M. *Reiset* à une petite quantité de nitre que pourrait contenir la soude qu'il a employée. Quant à la décomposition du chlorure platinique par l'hydrogène carboné dissous dans la liqueur qui contient le sel ammoniac, M. *Will* a également prouvé par des expériences satisfaisantes qu'elle est sans fondement. M. *Gerhardt* (1) a aussi fait des expériences qui n'ont pas confirmé les objections de M. *Reiset*.

M. *Gaultier de Claubry* (2) a proposé, pour analyser un composé organique dont on ne possède que des combinaisons avec la potasse ou avec la baryte, qui ne permettent pas de calculer exactement la quantité d'acide carbonique qu'elles retiennent, de mélanger le sel avec du phosphate cuivrique anhydre, mais non fondu, dont l'acide phosphorique se combine avec la base organique pendant l'analyse et chasse l'acide carbonique.

Appareils dessiccateurs. — M. *Soubeiran* (3) a décrit un appareil destiné à sécher à 100° dans un courant d'air sec et chaud produit par un aspirateur. N'ayant pas de figure, je dois renvoyer au mémoire.

Aspirateur. — M. *Bolley* (4) a décrit une modification de l'aspirateur de Brunner, au moyen de laquelle, par une construction particulière des robinets, on évite de changer de tube aspirateur quand on change de réservoir. Je renvoie pour plus de détails au mémoire original.

M. le baron *Wrede* a fait construire un aspirateur de ce genre pour le laboratoire de l'Académie des sciences de Stockholm, au moyen duquel on obtient les mêmes avantages d'une manière beaucoup plus simple. On ne pourrait pas comprendre sans figure la description de cet appareil.

Appareils pour les analyses organiques. — MM. *Erdmann* et

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 68.
(2) Comptes Rendus, 1 sem., 1842, p. 645.
(3) Journ. de Chim. et de Pharm., I, 502.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 322.

Marchand (1) ont décrit comment ils exécutent les analyses par combustion d'après la méthode de M. *Hess*, qui consiste à opérer la combustion dans une atmosphère d'oxygène, et ont publié un dessin de l'appareil. Le gaz est introduit par un robinet dont on règle l'ouverture au moyen d'une vis fixe et sans fin qui s'engage dans une roue dentée; la quantité dont on ouvre le robinet est indiquée par une aiguille qui se meut sur un cadran divisé.

Bouchons de verre. — M. *Ehrenberg* (2) a communiqué une recherche sur la forme la plus convenable qu'il faut donner aux bouchons de verre pour qu'ils ferment bien et qu'ils ne s'attachent pas, comme cela arrive avec les flacons français, qui sont presque cylindriques. Ces derniers bouchent bien, mais ils s'attachent souvent. M. *Ehrenberg* a trouvé que le bouchon doit avoir la forme d'un cône tronqué, dont l'angle du sommet est de 8°. Si l'angle est de 9° ou de 10°, le bouchon peut encore s'attacher; mais cela n'arrive pas quand l'angle est encore plus grand, parce que le bouchon repose sur le flacon comme un couvercle. Le sommet du cône peut être de 7° pour de petits flacons dont le col est très-étroit, mais il ne doit pas être plus aigu.

Quand il s'agit de renfermer des gaz ou des matières très-volatiles, M. *Gay-Lussac* enduit le tiers supérieur du bouchon avec du suif.

Caoutchouc imperméable au gaz. — M. *Chevreul* (3) a montré par des expériences que, quoique le caoutchouc d'une certaine épaisseur puisse être envisagé comme imperméable aux gaz, cette impénétrabilité n'est point absolue, et que lorsque des gaz différents sont placés de chaque côté ils le traversent facilement. On peut prévenir cet inconvénient presque complétement en enduisant les tubes extérieurement avec de l'huile de lin, et encore mieux en les plongeant pendant quelques heures dans de l'huile de lin bouillante (4).

(1) Journ. für pr. Chem., xxvii, 129.

(2) Ibid., xxvi, 328.

(3) Journ. für pr. Chem., xxvi, 35.

(4) Je n'ai pas pu retrouver l'original français de cet article, que j'ai tiré du journal allemand. Je crains qu'il ne se soit introduit quelque erreur relativement à l'expression qu'a employée M. Chevreul, car le caoutchouc se dissout dans l'huile de lin à une température bien inférieure. Je rappellerai à cette occasion que les tubes de caoutchouc dont je me sers se font avec des bouteilles qui viennent des Indes Occidentales, qu'on coupe d'après la manière indiquée dans mon *Traité de Chimie*, et non avec des lames minces de caoutchouc roulé, dont l'usage s'est introduit plus tard, et qui sont loin d'être aussi impénétrables que les premiers. Dans des expériences avec la pompe pneumatique, j'ai souvent vu le baromètre immobile pendant vingt-quatre heures et au delà en faisant usage des premiers. Par conséquent, lorsqu'on n'emploie pas des tubes de caoutchouc trop mince, on

M. *Peyron* (1) a fait quelques expériences qui lui ont donné l'occasion d'observer le même inconvénient ainsi que le moyen de le prévenir en faisant usage de l'huile de l n.

peut être parfaitement sûr que la porosité n'exerce aucune influence appréciable pendant douze heures au moins.

(1) Pogg. Ann., LVI, 587.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Système pour examiner les minéraux. — Il y a long-temps qu'on a reconnu la difficulté que rencontrent les commençants dans la détermination de l'espèce et du nom des minéraux, attendu qu'il n'existe point de système dont le but principal soit de faciliter ce travail. Le but principal du système sexuel de *Linnée* pour les végétaux ainsi que de presque tout son système zoologique, était de faciliter l'examen d'un objet inconnu. M. *Nordenskœld* a essayé de combler cette lacune pour ceux qui étudient la minéralogie, et a publié un projet de système pour examiner les minéraux : *Utkast till et examtinations system for mineralierna* (1).

Ce système repose sur les bases suivantes, que je rendrai ici avec les expressions de l'auteur :

« Les circonstances qu'il faut nécessairement chercher à connaître avant de pouvoir déterminer les propriétés extérieures d'un minéral sont : la *cristallisation*, la *dureté* et la *pesanteur spécifique.* »

Si l'on utilise ces trois circonstances d'une manière conséquente pour séparer les minéraux en *divisions*, d'après les systèmes de cristallisation différents auxquels leurs formes appartiennent, chaque division en *classes* d'après la différente dureté, et les classes en *groupes* d'après les pesanteurs spécifiques, on obtient un si petit nombre d'espèces dans chaque groupe qu'il est facile dès lors de distinguer les uns des autres les individus de chaque groupe d'après les caractères extérieurs et les réactions auxquelles ils donnent lieu avec le chalumeau.

Le système comprend six divisions déterminées par les 6 formes cristallines : 1° la forme régulière; 2° rhomboédrique; 3° pyramidale; 4° prismatique; 5° hémiprismatique, et 6° tétartoprismatique.

Pour reconnaître la division à laquelle appartient un minéral, il est moins nécessaire de développer le système cristallin que de décider à quel système le cristal appartient, ce qui est facile dans la plupart des cas, sauf pour les trois derniers (qui ont été confondus auparavant sous le

(1) Acta Societatis scientiarum Fennicæ, I, 627.

nom commun de système prismatique), qui exigent quelquefois une étude plus exacte des cristaux.

Il y a dix classes de dureté, qui sont basées sur l'échelle de dureté de M. *Mohs* : le diamant 10, le corindon 9, la topaze 8, le quarz 7, le feldspath 6, l'apathite 5, le spath fluor 4, la chaux carbonatée 3, le gypse 2, et la chaux blanche 1. Les limites de dureté dans chaque classe se déterminent de telle manière que les minéraux dont on peut exprimer la dureté par 4,5 à 3,6 appartiennent à une classe, tandis que ceux dont la dureté s'exprime par 3,5 à 2,6 appartiennent à une autre classe.

Les groupes sont divisés d'après la pesanteur spécifique, mais on ne peut pas en déterminer le nombre *a priori*. Comme la pesanteur spécifique d'une même espèce minérale, mais d'une localité différente, n'est pas constamment la même, il faut diviser les groupes de manière que la différence de la plus grande et de la plus petite pesanteur spécifique dans le même groupe ne soit pas trop petite. Plus cette différence est considérable, plus aussi le groupe est bien déterminé.

Quand les minéraux sont classés d'après ces règles, il arrive très-rarement qu'un minéral appartenant à l'un des groupes semble s'accorder en même temps à un autre groupe : pour distinguer ensuite les individus dans un même groupe, on consulte les caractères extérieurs les plus frappants, et, à défaut de ceux-ci, quelques réactions au chalumeau faciles à obtenir. Une fois le nom trouvé, on cherche la description complète du minéral dans le système minéral chimique, dont le système d'examen n'est qu'un accessoire.

On trouvera les détails de la classification dans le mémoire original, qui n'est du reste qu'une première esquisse. Il faut espérer que nous ne tarderons pas à voir paraître ce système avec tous ses détails et formant un ouvrage complet.

Quand on jette les yeux sur ce système, on reconnaît immédiatement la difficulté qu'il présente dans la pratique, en ce qu'il suppose que le minéral doit avoir une forme cristalline. Cependant celui qui étudie et qui doit avoir recours à ce système pour examiner les minéraux, en trouve dans la nature à peine un sur dix qui soit cristallisé ; malgré cela il désire connaître aussi ceux qui ne sont pas cristallisés. Cette difficulté n'a pas échappé à l'auteur, et ce n'est pas une chose aisée que de trouver un semblable système qui ne repose pas en partie sur la forme cristalline. Espérons toutefois qu'on en trouvera un dans la suite.

Cristallographie. — M. *Frankenheim* (1) a publié un ouvrage très-important sur la cristallographie sous le titre de *System der kristalle*. Je dois me borner dans ce Rapport à attirer l'attention sur cet ouvrage, parce que la place me manque pour m'étendre sur l'exposition des ma-

(1) J. Nova Acta Acad. Nat. Cur. XIX, P. II, 469.

tières dont il traite. L'ouvrage se termine par des observations sur l'isomorphie et la dimorphie, qui jettent un jour inattendu sur un développement subséquent.

MINÉRAUX NOUVEAUX. — ARQUÉRITE. — M. *Domeyko* (1) a décrit un minéral nouveau qui constitue la principale richesse de la mine d'argent d'Arqueros, dans le Chili. C'est un amalgame natif, d'une couleur blanc d'argent : il présente de petits octaèdres, des dendrites ou une masse grenue ; il s'aplatit sous le marteau comme l'argent pur et peut être coupé avec le couteau. Il diffère beaucoup, quant à la composition, des amalgames connus de Moschel Landsberg, bien que la seule différence dans les caractères extérieurs est que l'amalgame du Chili s'aplatit sous le marteau. La densité en est 10,80. Il est composé de 86,5 d'argent et de 13,5 de mercure = $Ag^6 Hg$. M. *Berthier* l'a appelé *arquérite*.

M. *Forchhammer* a communiqué à la réunion des naturalistes scandinaves à Stockholm, au mois de juillet 1842, la description de minéraux nouveaux d'Islande qu'il a examinés :

BAULITE. — Le *baulite* constitue une roche volcanique à Baulsberg en Islande, où elle a été vomie anciennement par le volcan Viti ; elle constitue un minéral blanc et grenu mélangé de cristaux de quarz, et d'un autre minéral noir cristallisé en longues aiguilles solubles dans l'acide chlorhydrique. La pesanteur spécifique en est 2,625. Il est composé de :

			Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique.	76,65		41,38	24
Alumine.	11,57		5,10	3
Chaux.	0,05	0,01		
Magnésie.	0,20	0,08		
Potasse.	3,26	0,55	1,76	1
Soude.	3,75	0,96		
Oxyde ferreux.	0,65	0,16		
	99,09			

$$= \left.\begin{matrix} K \\ N \end{matrix}\right\} S^6 + 3 A S^6.$$

Cette formule représente une espèce de feldspath à base de potasse et de soude dans lequel les bases sont saturées par deux fois plus d'acide silicique que dans le feldspath ordinaire. Ce minéral se retrouve du reste à plusieurs endroits dans la formation volcanique de l'Islande.

L'échantillon, qu'on a bien voulu me remettre, se compose d'une foule de boules blanches plus ou moins petites, qui sont un peu rougeâtres à la surface, blanches à l'intérieur, qui ont une cassure rayonnée concentrique et qui sont empâtées dans une masse quarzeuse.

KRAHLITE. — Dans l'obsidienne de Hrafntinnabruggr on trouve des boules à cassure fibreuse et concentrique qui ressemblent aux précé-

(1) Comptes-rendus, 1842. 1 sem., p. 566.

dentes, mais qui sont rouges ; on les a désignées par le nom de *krahlite*. La pesanteur spécifique en est 2,389. Elles se composent de :

			Rapport de l'oxygène.		
Acide silicique.	71,83		38,17	12	
Alumine. . . .	13,49	6,30	7,65	3	
Oxyde ferrique.	4,40	1,35			
Chaux.	1,98	0,56	2,05	1	$= N S^6 + \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S^4$ (1).
Magnésie. . . .	0,17	0,07			
Soude.	5,56	1,42			
Potasse, tracés.	—				
	100,43				

Oligoclas a base de chaux. — A Havnefjord on trouve dans les cavités d'une lave crevassée un minéral incolore qui est accompagné de pyroxène et de fer titané. On a appelé ce minéral *havnefjordite* ou oligoclas à base de chaux. Il est cristallisé en tables micacées dont on ne peut pas déterminer la forme, mais qui semblent appartenir au système tétartoprismatique. Leur pesanteur spécifique est 2,729. Il est composé de :

(1) M. L. *Svanberg* a cité à cette occasion plusieurs espèces de feldspaths compactes appelés en Suède *Hælleflinta*, qui, d'après ses analyses, sont, pour la plupart, des combinaisons analogues à celles que nous venons de mentionner, ainsi :

Masse porphyrique de Gustafsstrœm est $= r S^9 + 4 A S^6$, r étant égal à 3,6 p. c. de potasse, 2,1 de soude, et 0,8 de chaux.

Hælleflinta rouge-clair de Persberg est $= r S^8 + 3 A S^4$; r = 0,1 de potasse, 5,9 de soude, et 1,1 de chaux.

Une autre espèce plus foncée de la même localité est $= 2 r S^6 + 5 A S^2$; r = 0,5 de potasse, 6,5 de soude, et 0,5 de chaux.

Hælleflinta de Saxoknut, dans la commune de Hællefors, $= r S^8 + 3 A S^6$; r = 2,3 de potasse, 3,6 de soude, et 2,5 de chaux.

Hælleflinta de Dannemora (jaspe rubané), l'espèce la plus foncée $= 2 r S^3 + 3 A S^2$; r = 6,0 de potasse, 1 de soude, et 8,0 de chaux. Elle renferme en outre 15,7 p. c. de carbonate calcique.

Une espèce plus claire $= r S^3 + A S^2$; r = 3,0 de potasse, 0,1 de soude, et 8,1 de chaux. Elle contient 26 p. c. de carbonate calcique.

Hælleflinta de Sala $= r S^2 + 3 A S^2$; r = 7,1 p. c. de soude, et 7,9 de chaux ; elle ne contient qu'une trace de potasse.

Hælleflinta du hameau Stumper près de Sala $= 2 r S^2 + 5 A S^2$; r = 0,4 de potasse, 6,4 de soude, et 6,1 de chaux.

L'analyse de hælleflinta noir de la mine de Hællefors n'a pas conduit à des résultats qui aient donné lieu à un rapport déterminé entre les éléments.

		Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique.	61,22	31,83	9
Alumine.	23,32	10,89	3
Oxyde ferrique.	2,40		
Chaux.	8,82		
Magnésie.	0,36	3,23	1
Soude.	2,36		
Potasse, traces.	—		

$$= \left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S^3 + 3\,A\,S^2.$$

Bien que l'analyse ne s'accorde pas parfaitement avec cette formule, elle s'en approche suffisamment pour montrer que le minéral doit réellement posséder cette composition.

Hversalt. — L'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'air altère ces minéraux. Il en résulte des masses considérables de sulfate calcique cristallisé, qui se sépare d'une farine d'acide silicique hydraté sur laquelle se déposent des cristaux aciculaires déliés d'un sel qu'on appelle à l'endroit même *hversalt*, et qu'on emploie comme mordant pour fixer les couleurs noires. Ce sel est composé de :

			Rapport de l'oxygène.	
Acide sulfurique.	35,16		21,03	12
Alumine.	11,22	5,24	5,61	3
Oxyde ferrique. .	1,23	0,37		
Oxyde ferreux. .	4,57	1,04	1,89	1
Magnésie.	2,19	0,85		
Eau.	45,63		40,56	24

Ces chiffres prouvent que ce minéral est un alun dans lequel la potasse est remplacée par de l'oxyde ferreux et de la magnésie, et où une petite partie d'alumine est remplacée par de l'oxyde ferrique. M. Forchhammer a fait observer que ce sel ne renferme quelquefois que 18 at. d'eau.

Krisuvigite. — Ce minéral est accompagné en outre d'un minéral vert-émeraude et d'un minéral bleu-noir. Le premier, qui constitue une couche plus ou moins épaisse à Krisuvig, a reçu le nom de *krisuvigite*, et se compose de :

		Rapport de l'oxygène.	
Acide sulfurique.	18,88	10,04	3
Oxyde cuivrique.	67,75	13,66	4
Eau.	12,81	11,38	3 ⅓
Oxyde ferrique et alumine.	0,56		

Si ce minéral n'est pas un mélange de deux sels cuivriques basiques, on pourrait exprimer sa composition par $\dot{C}u^4\,\dddot{S} + 3\,\dot{H}$, en supposant que l'analyse ait donné un petit excès d'eau, dû à de l'eau hygroscopique, que les sels cuivriques basiques retiennent avec une grande opiniâtreté.

INDIGO DE CUIVRE. — Le minéral noir qui accompagne le précédent est formé évidemment par l'action de l'hydrogène sulfuré sur ce dernier, et se compose de Cu S. — M. *Forchhammer* le désigne par *indigo de cuivre.*

HVERLERA. — On trouve aussi une espèce d'argile, résultant de l'action lente et réciproque des éléments, qui porte le nom de *hverlera,* et qui est composée de 50,99 d'acide silicique, 7,39 d'alumine, 21,21 d'oxyde ferrique, 0,46 d'acide titanique et 19,96 de magnésie. Cette argile est tantôt rouge, tantôt blanche,

SILICATE FERREUX HYDRATÉ. — M. *Forchhammer* a examiné en outre un minéral de Qualbœe, dans l'île de Suderœ, une des îles Ferœ, qui se rencontre dans une dolérite très-compacte, dont il remplit les cavités bulleuses. Quand on casse la dolérite de manière à mettre les bulles à découvert, on les trouve remplies d'un minéral vert-olive et transparent, à cassure conchoïde et vitreuse, et qui est rayé par le spath calcaire. Il s'oxyde rapidement à l'air, de sorte qu'au bout de vingt-quatre heures il est complétement noir. La pesanteur spécifique en est 1,809. L'analyse a fourni :

			Rapport de l'oxygène.		
Acide silicique. .	32,85		17,07	3	
Oxyde ferreux. .	21,56	4,91	6,24	1	$= \left.\begin{matrix} f \\ M \end{matrix}\right\} S^3 + 6\,Aq.$
Magnésie.	3,44	1,33			
Eau.	42,15		37,17	6	

Ce minéral est probablement identique avec le chlorophœite de M. *Macculoch.* Cependant on ne l'avait pas signalé auparavant comme un silicate ferreux hydraté.

KÆMMERÉRITE. — M. *Nordenskœld* (1) a décrit un minéral nouveau de Bissersk, dans le gouvernement de Perm, en Sibérie, qu'il a appelé *kæmmerérite* en honneur du minéralogiste M. *Kæmmerer.* Il se trouve dans une gangue de fer chromé et forme tantôt de petits prismes hexagones terminés par des facettes confuses qui présentent un clivage lamelleux perpendiculaire à l'axe du prisme, comme le mica, tantôt des masses lamelleuses ou des paillettes disséminées dans la gangue. Les cristaux sont foncés à la surface, mais les surfaces de clivage ont une couleur rouge-violacé qui fait ressembler ce minéral au lépidolithe; ils présentent quelques reflets verts; cependant ces mêmes places sont rouges à la lumière. La pesanteur spécifique en est 2,76 et la dureté est à peu près celle du gypse. En lames minces, il est flexible; il donne une poudre blanche et il est gras au toucher. Au chalumeau, il se sépare en feuillets, perd de l'eau et répand une odeur empyreumatique; il ne

(1) Acta Societatis scientiarum Fennicæ, I, 483.

fond pas même sur les bords. Le borax le dissout lentement et prend une couleur verte; quand il en est saturé, il devient opaque par le flambé et présente un émail bleu-grisâtre. Le sel de phosphore le dissout en laissant un squelette de silice. La perle est brune tant qu'elle est chaude, mais elle devient d'un beau vert par le refroidissement. Mêlé avec une petite quantité de soude, il ne fond pas; quand on en ajoute davantage il forme une scorie. Quand on chauffe ce mélange sur une lame de platine, il s'en sépare une combinaison plus fusible, qui s'étend et qui est jaune après le refroidissement. La partie qui n'a pas fondu devient verte. Le flux de lithine n'accuse pas trace de cet alcali. Le cobalt produit des taches bleu-verdâtre. M. *Hartwall* l'a analysé et l'a trouvé composé de :

			Rapport de l'oxygène.
Acide silicique. . .	37,0		19,2
Alumine.	14,2	6,6	6,9
Oxyde chromique.	1,0	0,3	
Magnésie.	31,5	12,19	12,96
Chaux.	1,5	0,32	
Oxyde ferreux. . .	1,5	0,45	
Eau.	13,0		11,6

$$= 2\,\dot{M}\,S + \left.\begin{matrix} A \\ Cr \end{matrix}\right\} S + 2\,Aq.$$

Ce minéral a assez d'analogie avec l'hydrargyllite d'Achmatowsk, décrite par M. *G. Rose*, mais il en diffère par les réactions qu'il donne au chalumeau.

D'un autre côté, il se rapproche, par la composition, de la pyrosclérite M. v. *Kobell* (Rapp. 1835, p. 210. Éd. S.) et s'en éloigne de nouveau par les caractères extérieurs.

LEUCHTENBERGITE. — M. *Komonen* (1) a analysé un autre minéral de Sibérie, qu'il a appelé *leuchtenbergite*. Il ressemble quant à l'aspect extérieur et la forme cristalline à la xanthophyllite (Rapp. 1841, p. 139, Éd. S.), mais il est moins dur. La pesanteur spécifique en est 2,71. La composition centésimale se rapproche assez de celle du précédent, il renferme :

Acide silicique. . . .	34,23
Alumine.	16,31
Oxyde ferrique. . . .	3,33
Magnésie.	35,36
Chaux.	1,73
Eau.	8,68

M. *Komonen* en a déduit une formule qui ne paraît pas avoir été construite d'après les règles ordinaires employées en minéralogie. On

(1) Verhandl. der K. Russ. Min. Gesellschaft, a. d. J., 1842, p. 64.

peut à la rigueur en représenter la composition par la formule $4\,MS + A^2\,S + Aq$.

VILLARSITE. — M. *B. D. Lom* (1) a trouvé un minéral nouveau à Traverselle, en Piémont, dans un filon ferrifère. M. *Dufrénoy* a décrit et analysé ce minéral, et l'a appelé *villarsite*, en honneur du minéralogiste M. *Villars*. Il forme de petites veines irrégulières et cristallines; les cristaux qu'on trouve dans des géodes sont réguliers. La forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle obtus est de 119° 59′; la forme ordinaire est un rhomboctaèdre dont le sommet est tronqué. Il est jaune-verdâtre, la cassure est grenue et la pesanteur spécifique 2,975. Il est composé de :

			Rapports de l'oxygène.		
Acide silicique. . .	39,61		20,57	4	
Magnésie.	47,37	18,37			
Oxyde ferreux. . .	3,59	0,69			
Oxyde manganeux.	2,42	0,53	19,80	4	$= 4\,MS + Aq.$
Chaux.	0,53	0,14			
Potasse.	0,46	0,07			
Eau.	5,80		5,14	1	
	99,78				

Une petite partie de M dans la formule est remplacée par f, mn, C et K. On pourrait l'envisager comme un péridot avec de l'eau de cristallisation.

MONRADITE. — M. *A. Erdmann* (Suédois) (2) a décrit un minéral nouveau du district de Bergen, qu'il a appelé *monradite*, d'après le nom d'un pharmacien qui me l'avait remis. Il est jaune, tirant sur le rouge-pâle, compacte, et contient des lames de mica empâtées dans la masse; il a une texture cristalline et présente deux clivages, dont l'un est plus distinct que l'autre, et qui font ensemble un angle de 130° environ. Il a un éclat vitreux assez prononcé et une surface striée. La cassure transversale est très-fine, presque compacte et sans éclat. La pesanteur spécifique en est 3,2673; la dureté est plutôt un peu supérieure à celle du feldspath. Il ne fond pas au chalumeau, mais il donne de l'eau et devient plus foncé. Le borax le dissout et prend la couleur du fer; une plus grande quantité de minéral donne une perle opaque après le refroidissement. Le sel de phosphore le dissout et laisse un squelette siliceux. Il fond avec la soude et donne une perle verdâtre et opaque, avec une plus grande quantité de soude il forme une scorie infusible. Il est composé de :

(1) Comptes-rendus, 1842, 1 sem., p. 697. Ann. des Mines, 4ᵉ sér., I, 387.
(2) Kongl. Vetensk. Akad. Hand., 1842, p. 103.

			Rapports de l'oxygène.		
Acide silicique.	56,17		29,179	8	
Magnésie. . . .	31,65	12,204	14,153	4	$= 4 \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + Aq.$
Oxyde ferreux.	8,56	1,949			
Eau.	4,04		3,59	1	

Nous possédons par conséquent actuellement quatre combinaisons natives de bisilicate magnésique, savoir :

Picrosmine. . . .	$2 M S^2 + Aq$ (1)
Monradite	$4 M S^2 + Aq$
Picrophylle. . . .	$3 M S^2 + 2 Aq$ (2)
Aphrodite	$4 M S^2 + 3 Aq$ (3)

auxquelles on peut encore ajouter l'antigorite (4) qui est $2 M^2 S^3 + Aq$.

VANADATE CALCIQUE. — M. *Ficinus* (5) a trouvé chez un marchand de minéraux un échantillon de pechblende dont la localité n'était pas indiquée ; il présentait à la surface des rubans vert-foncé, analogues à de la serpentine, traversés par des rameaux d'un minéral rouge-brique, feuilleté et très-brillant. Ce minéral se dissolvait sans résidu dans l'acide nitrique et donnait une dissolution incolore. Le carbonate sodique en précipitait du carbonate calcique, et la liqueur, traitée par du sel ammoniac, déposait une poudre blanche qui était du vanadate ammonique. Le vanadium que renferme la pechblende peut par conséquent être dû à un mélange de ce minéral (Rapp. 1842, p. 116).

IXOLYTE. — M. *Haidinger* (6) a décrit une nouvelle résine minérale de Oberhart près de Gloggnitz, dans la Basse-Autriche, qu'il a appelée *ixolyte* (de ιξὸς, glu, et λυω, je dissous) parce qu'elle jouit de la propriété, quand on la chauffe à une certaine température, d'acquérir une consistance visqueuse analogue à la glu. Elle a une couleur rouge-hyacinthe ; elle est amorphe, remplit des cavités dans du bois bitumineux, et quand elle est en plus grande masse elle présente des bulles vides dans son intérieur. Elle repose souvent sur une autre résine minérale, la hartite (Rapp. 1842, p. 123), bien qu'elle s'en sépare facilement. La cassure en est conchoïde, et terreuse à des endroits plus minces ; elle a un éclat gras. Elle fournit une poudre jaune ou brun-jaunâtre. On peut l'écraser entre les doigts et la réduire en une poudre qui répand une odeur aromatique ; elle est tendre comme le talc. La pesanteur spécifique en est 1,008 ; elle

(1) Rapport annuel, 1827, p. 176, Éd. S.
(2) Ibid., 1840, p. 120.
(3) Ibid., 1841, Ed. S.
(4) Ibid., 1842, Ed. S.
(5) Journ. für pr. Chem., XXVI, 35.
(6) Pogg. Ann., LVI, 345.

s'amollit à + 76° et devient tellement gluante à 100° qu'elle se laisse tirer en fils. Elle se dissout dans l'éther, et laisse, après l'évaporation de l'éther, un résidu qui partage l'odeur du benjoin.

BRANCHITE. — M. *Savi* (1) a décrit une autre résine minérale d'une couche de lignite, à Monte-Vaso, en Toscane, où elle remplit les fentes de lignite conjointement avec de la calcédoine et de la pyrite de fer. Il l'a appelée *branchite* en honneur de M. *Branchi*, qui l'a analysée. Elle est incolore, transparente, inodore, insipide et grasse au toucher, la cassure en est inégale; elle fond à + 75°, jaunit et ne devient pas cristalline par le refroidissement. A une température supérieure elle brûle et ne laisse pas de résidu. Elle devient électrique par le frottement. La pesanteur spécifique en est 1,00. L'alcool la dissout, la dissolution la dépose en lames déliées. Un de ces cristaux avait la forme d'un prisme rhomboïdal. Elle diffère de la scheererite en ce que celle-ci fond a 55° et se prend en masse cristalline par le refroidissement.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS. DIAMANT. — Les données de M. *Petzholdt* sur le diamant (Rapp. 1842, p. 112) ont engagé M. *Wœhler* (2) à examiner au microscope une cinquantaine de diamants, soit taillés, soit bruts : ils renfermaient presque tous des corps étrangers; mais il n'a pas pu découvrir de restes d'organisation végétale, ainsi que M. *Petzholdt* l'avait signalé. Quelques-uns de ces cristaux étaient brunâtres, d'autres vert d'émeraude. La couleur n'était pas également répandue dans toute la masse, mais elle formait des points séparés, ou des taches analogues à des ondulations, comme on en voit quelquefois dans une dissolution qui n'est pas mélangée également. M. *Wœhler* croit néanmoins que la couleur est d'origine organique, car il chauffa un diamant vert, qui devint brun comme un diamant brun. La partie brune, vue au microscope, était complétement noire à quelques places. Les diamants bruns ne changeaient pas de couleur par la calcination. Les défauts que présentent quelquefois les diamants taillés sont souvent dus à des parties complétement noires et opaques, qui se détachent quand on les met à découvert par la taille, et qui laissent une petite cavité, de sorte que l'on pourrait presque supposer que ces corps noirs ont été formés par une calcination du diamant.

M. *Petzholdt* (3) a publié des dessins du tissu végétal très-altéré, qui ressemble aux corps étrangers contenus dans les diamants.

OR ET PLATINE. — M. *Pessis* (4) a communiqué quelques observa-

(1) Jahrbuch für Mineral. Geogn. Geol. und Petrefactenkunde von Leonhard und Bronn, 1842, p. 459.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 346.

(3) Journ. für pr. Chem., XXV, 486.

(4) Comptes-rendus, 1842, 1 sem., p. 479.

tions sur le gisement de l'or dans le Brésil, et M. *G. Rose* (1) a publié des relations très-intéressantes sur celui de l'or et du platine, et des autres métaux qui l'accompagnent, en Sibérie. Je dois renvoyer pour les détails aux mémoires originaux.

Le 7 novembre 1842, on a trouvé à Miask, dans l'Ural (2), un échantillon d'or qui pesait 36,02 kilogrammes ; c'est le plus grand qu'on ait rencontré jusqu'à présent.

L'on a commencé dernièrement à trouver l'or, le platine et les diamants en abondance dans les contrées méridionales de Bornéo, sur le versant occidental du mont Ratoos (3).

M. *L. Svanberg* a calculé les rapports qui existent entre le fer et le platine dans les minérais de platine qui ont été analysés jusqu'ici, et croit avoir découvert des combinaisons en proportions définies. Il y a toujours une petite incertitude, parce qu'on peut analyser un mélange de grains qui ont une composition différente ; cependant les résultats de l'analyse coïncident si bien avec le calcul qu'il ne doute pas que ces rapports n'existent réellement. D'après ces calculs le minérai de platine

De Barbacoas renferme	$Fe\,Pt^4$,
De Garoblagodat, Choco et Pinto, renferme	$Fe\,Pt^3$,
De Nischne-Tagilsk renferme	$Fe\,Pt^2$.

NICKEL SULFURÉ. — M. *Miller* (4) a déterminé avec une grande exactitude la pesanteur spécifique du nickel sulfuré appelé haarkies, et a obtenu 5,278 pour la moyenne de trois expériences. M. *Breithaupt* l'avait établie auparavant à 5,00.

NICKEL SULFURÉ, NICKELGLANS. — M. *Hœrnes* (5) a examiné un nickel sulfuré d'une nouvelle localité, de Schladmig en Styrie. Il est cristallisé ; les cristaux sont ou bien des hexaèdres ou des combinaisons de l'hexaèdre avec l'octaèdre et avec le dodécaèdere pentagonal. Il est cassant, d'un blanc d'argent et doué de l'éclat métallique, il ternit à l'air et prend une surface plus foncée, il donne une raie noire ; la dureté en est entre 5,5 et 6. La pesanteur spécifique en est 6,5981 et 6,8702 ; celle de cristaux détachés est 6,72 à 6,739. D'après une analyse de M. *Lœwe*, il se compose de

(1) Mineral. Geogn. Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere, von G. Rose, II, 584-602.

(2) L'Institut, n° 472, p. 12.

(3) Pogg. Ann., LV, 526.

(4) Phil. Mag., XX, 178.

(5) Pogg. Ann., LV, 503.

Nickel. . . .	38,42
Fer.	2,09
Arsenic. . . .	42,52
Soufre. . . .	14,22
Gangue. . . .	1,87

Il contient en outre des traces de cobalt. M. *Hœrnes* a cru pouvoir confondre la formule de ce minéral avec celle du nickelglans; or, cette dernière est $Ni^2S + As\,S$, qui suppose 5 p. 100 de fer et de nickel de plus qu'il ne contient, et environ 5 p. 100 de soufre de moins. Ces résultats analytiques ne conduisent pas à une formule admissible, à moins qu'on ne suppose des erreurs d'analyse trop graves. Ce minéral si bien cristallisé mérite bien cependant qu'on en détermine la composition chimique avec plus d'exactitude.

Fer sulfuré, wasserkies. — M. *Glocker* (1) a étudié la composition du wasserkies de plusieurs localités différentes, et a été conduit à admettre que ce composé renferme de l'eau sous forme d'une combinaison chimique. Il ne l'a jamais trouvé à l'état cristallisé. Cette question mérite également de faire l'objet d'une recherche chimique proprement dite, car il n'est pas probable qu'il existe une combinaison chimique de $Fe\,S^2$ avec de l'eau.

Greenockite. — M. *Brewster* (2) a remarqué que le greenockite, $\acute{C}d$ natif (Rapp. 1841, p. 128, Ed. S.), possède au plus haut degré le pouvoir de réfracter la lumière, et qu'il surpasse à cet égard le diamant et le plomb chromaté. Il ne présente au contraire que très-faiblement le phénomène de la double réfraction. L'indice de réfraction en est 2,5817.

Minérais de tellure. — M. *Petz* (3) a examiné les minérais de tellure de Nagyag.

L'*argent telluré* présente deux variétés, qui ne sont ni l'une ni l'autre cristallisées distinctement.

	1re var. Pes. sp. = 8,45		2e var. Pes. sp. = 8,83	
Tellure. . .	37,76	= Ag Te	34,98	= Ag Te avec Au Te.
Argent. . .	61,55		46,76	
Or.	0,69		18,26	

Le *tellure graphique* d'Offenbanya présente des aiguilles minces et plates, qui semblent faire des angles de 60° et de 120°. La pesanteur spécifique en est 8,28. Deux variétés ont été analysées.

(1) Pogg. Ann., LV, 489..
(2) Edinb Phil. Journ., XXX, 196.
(3) Pogg. Ann., LVII, 467.

Tellure. . . .	59,97	58,81
Or.	26,97	26,47
Argent	11,47	11,31
Plomb	0,25	2,75
Antimoine. . .	0,58	0,66
Cuivre	0,76	———

Ce minéral est un mélange de $Ag\,Te$ et de $Au\,Te^2$.

Le *tellure blanc* présente des prismes dont les angles sont semblables à ceux du précédent. On en trouve cinq variétés, dont la nuance varie du blanc d'étain au blanc d'argent et au jaune de laiton.

Les analyses élémentaires de ces variétés ont donné les résultats que voici :

	α Pes. sp. 8,27	β Pes. sp. 7,99	γ Pes. sp. 8,33	δ Jaune.	ε Jaune.
Tellure. . .	55,39	48,40	57,32	44,54	49,96
Or.	24,89	26,14	27,10	25,31	29,62
Argent. . .	14,68	10,69	7,47	10,40	2,78
Plomb. . .	2,54	2,85	8,16	11,21	15,82
Antimoine..	2,50	8,42	5,75	8,54	5,82

Ce minéral constitue par conséquent des mélanges en proportions variables de tellurures et d'antimoniures d'or, d'argent et de plomb.

Tellure natif. Deux échantillons de ce minéral ont éte examinés. L'un d'eux contenait des traces d'or, de fer et de soufre, et l'autre contenait 2,785 p. 100 d'or avec des traces de fer et de soufre.

Le *tellure lamelleux* est aussi un minéral mélangé, qui contient les mêmes éléments que les précédents, à l'exception de l'argent.

On a trouvé de l'*acide tellureux* dans des géodes de quartz tellurifère; il y formait de petites boules blanc-jaunâtre ou grisâtres d'une texture fibreuse très-fine. On n'avait pas signalé sa présence auparavant dans le règne minéral.

CUIVRE GRIS-MERCURIFÈRE. — M. *Scheidthauer* (1) a analysé, sous la direction de M. *H. Rose*, un cuivre gris-mercurifère de Kotterback près d'Iglo en Hongrie. Il est compacte et composé de :

Antimoine.	18,48	se combinant avec	6,915 de soufre.
Arsenic.	5,98	—	2,555
Fer.	4,90	—	2,906
Zinc.	1,01	—	0,503
Cuivre.	35,90	—	9,126
Mercure.	7,52	—	1,180
Soufre.	25,34		25,185
Argent et plomb.	trace.		
Sable et grains de quarz..	2,73		
	97,86		

(1) Pogg. Ann., LVII, 161.

Les rapports qui existent entre le soufre des sulfides et le soufre des bases ne permettent pas de grouper les éléments de manière à les réunir sous la forme d'une seule combinaison ; il est plus probable peut-être que ce minéral compacte est formé d'un mélange de deux ou d'un plus grand nombre de sulfosels doubles.

b. MINÉRAUX OXYDÉS MAGNÉSITE. — M. *Dufrénoy* (1) a analysé un silicate de magnésie de Chenevières près de Champigny, département de Seine-et-Oise, qui ressemble tellement à de l'argile que les habitants de cette contrée ont fait de vains efforts pour en fabriquer des tuiles. Il forme une couche de 38 centimètres d'épaisseur; il est blanc-grisâtre, cassant, happe à la langue et tache comme la craie. L'analyse a fourni :

		Rapports de l'oxygène.		
Acide silicique. . . .	54,16	28,19	3	
Magnésie.	23,66	9,19	1	$= M S^3 + A q.$
Eau.	16,91	17,77	2	
Sable.	1,33			

On peut, par conséquent, considérer ce minéral comme de l'écume de mer pulvérulente.

SILLIMANITE. — M. *Connel* (2) a fait une nouvelle analyse de la sillimanite (voyez le Rapport 1837, p. 203). Il l'a trouvée composée de :

Acide silicique.	36,75
Alumine..	58,94
Oxyde ferrique.	0,99
	96,68

Elle renfermait en outre une trace de zircone.

DISTHÈNE. — M. *Rosales* (3) a analysé le disthène du Saint-Gothard, sous la direction de M. *H. Rose*. Dans ce but il l'a calciné à la chaleur rouge-blanc avec du carbonate barytique, et a parfaitement réussi à le décomposer. Il a trouvé :

			Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique. . .	36,67		19,05	2
Alumine.	63,11	29,47	29,83	3
Oxyde ferrique. . .	1,19	0,36		
	100,97			

La formule de ce minéral est donc $A^3 S^2$. Il suffit de jeter un coup d'œil sur le précédent pour se convaincre qu'ils partagent la même composition et que la sillimanite n'est autre chose qu'un disthène, ce que

(1) Annales des Mines, 4e sér., I, 393.

(2) Ed. Phil. Journ., XXXI, 232.

(3) Pogg. Ann., LVII, 160.

l'on croyait déjà auparavant. M. *Arfwedson* (1) avait obtenu pour la formule du disthène $A^3 S$, d'après les analyses qui s'accordent bien avec les résultats précédents. Le disthène du Saint-Gothard lui avait fourni :

		Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique.	36,9	20,188	2
Alumine.	64,7	30,215	3

Les résultats numériques sont les mêmes, comme l'on voit. Mais à cette époque l'on ne connaissait pas exactement la composition de l'acide silicique et l'on admettait qu'il contenait 5 p. 100 d'oxygène de moins qu'il ne renferme réellement ; la différence de la formule s'explique par conséquent facilement.

Cette formule coïncide aussi avec celle de l'andalousite.

ANDALOUSITE. — M. *Svanberg* a analysé l'andalousite de Fahlun et a obtenu :

		Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique. . .	37,65		19,560
Alumine.	59,87	25,966	28,540
Oxyde ferrique. . .	1,87	0,574	
Chaux.	0,58		0,165
Magnésie.	0,38		0,148
	100,35		

résultat qui s'accorde bien avec la formule $A^3 S^2$.

MARCELINE. — M. *Damour* (2) a analysé un minéral manganésifère cristallisé de Saint-Marcel en Piémont. Bien qu'on le connût depuis longtemps, il n'avait pas de nom, de sorte qu'il l'a appelé *marceline*. Il avait été analysé auparavant par moi et par M. *Berthier*. M. *Damour* a conclu des résultats oscillants qu'il a obtenus, et qui ne s'accordent pas non plus avec les analyses antérieures, que ce minéral est un silicate manganeux mélangé avec de l'oxyde manganoso-manganique, $\dddot{M}n$, et de l'oxyde ferrique ; cette supposition offre assez de probabilité.

COLLYRITE. — M. *Anthon* (3) a analysé un collyrite, renfermé dans du schiste alumineux, qui est un silicate d'alumine fortement hydraté; il est blanc et se désagrège dans l'eau en décrépitant ; la pesanteur spécifique en est 1,383. Quand il est sec il est tellement compacte que la cassure en est conchoïde, terreuse et d'un grain très-fin. Il est composé de :

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl., p. 147.
(2) Annales des Mines, 4e sér., I, 400.
(3) Buchner's Repertorium Z. R., XXV, 330.

Acide silicique. . . .	24,2
Alumine.	34,5
Eau.	41,3
	100,3

$= A^4 S^3 + 9$ Aq. Une chaleur rouge-obscure chasse 6 at. de cette eau, mais les 3 autres atomes ne quittent la combinaison qu'à une forte calcination. Il semble plutôt que cela est dû à ce que l'influence de la chaleur plus faible n'a pas été prolongée assez long-temps.

STÉATITE. — M. *Hochstetter* (1) a analysé le stéatite de Snarum en Norwégé et l'a trouvé composé de :

		Rapports de l'oxygène.
Acide silicique. . . .	32,03	16,63
Magnésie.	37,52	14,52
Alumine.	12,52	5,85
Oxyde ferrique. . . .	4,48	1,37
Eau.	16,19	14,39
	102,74	

L'analyse a donné un excès de 2,74 p. 100, qui rend le calcul incertain. M. *Hochstetter* attribue à ce minéral la formule $A S^2 + 2 M$ Aq. qui, contrairement aux règles de la science, suppose que la base la plus faible est combinée avec l'acide le plus fort. Il eût mieux valu toutefois lui attribuer la formule $M S^2 + M A + 2$ Aq. Mais si ce minéral renferme le fer à l'état d'oxyde ferreux, ce qui paraît probable vu l'excès que donne l'analyse, cette dernière conduirait à un rapport atomique bien différent.

HYDROTALCITE. — Le stéatite précédent était recouvert d'un minéral lamelleux et blanc qui présentait l'aspect de talc feuilleté, mais qui ne contenait pas d'acide silicique. Il était composé de :

		Rapports de l'oxygène.	
Magnésie.	36,30	14,15	2
Alumine.	12,00	7,27	1
Oxyde ferrique. . .	6,90		
Acide carbonique. .	10,54	7,62	1
Eau.	32,66	28,31	4
Gangue.	1,20		
	99,60		

(1) Journ. für pract. Chem., XXVII, 337.

M. *Hochstetter* déduit de ces résultats la formule $3\,\dot{M}g^2\,\ddot{C} + 2\,\dot{M}g^3\,\dddot{Al} + 24\,\dot{H}$. Il n'est guère probable cependant que ce minéral ne soit qu'une seule combinaison chimique.

PLÉONASTE. — M. *Abich* (1) a publié une analyse du pléonaste de la même localité :

		Rapports de l'oxygène.			
Alumine.	62,84	29,36	31,24		A^3
Oxyde ferrique.	6,15	1,86			
Oxyde ferreux. .	3,87	0,88	10,50	= M f	F^3
Magnésie. . . .	24,87	9,62			
Acide silicique.	1,85				
	99,56				

Le rapport entre l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique est le même que dans le sulfate noir mentionné plus haut, p. 74.

CHRYSOBÉRYLE.— M. *Awdejew* (2) a analysé le chrysobéryle du Brésil et de la Sibérie. Voici les résultats de ces analyses :

	Br.	Oxygène.	Sib.	Oxygène.
Glucine.	18,06	11,35	18,02	11,4
Alumine.	78,71	36,47	78,71	36,86
Oxyde ferreux.	3,47	1,01	3,12	0,71
Oxyde chromique.			0,36	0,107
Oxydes cuivrique et plombique.			0,29	
	100,24		100,71	

qui conduisent à la formule $\dddot{G}\,\dddot{Al}^3$ ou $G\,A^3$.

EUCLASE. — D'après M. *Scheppard* (3) on trouve l'euclase à Turnbull, dans l'Amérique septentrionale, dans un filon où il est accompagné de topaze et de spath fluor. Il se présente en tables minces, transparentes et d'un blanc jaunâtre, mélangées avec du mica blanc d'argent, ou dans un spath fluor pourpre foncé.

XANTHOPHYLLITE.—M. *Meitzendorff* (4) a analysé la xanthophyllite, sous la direction de M. *H. Rose*. Il l'a trouvée composée de :

(1) K. Vet. Akad. Handl., 1842, p. 6.
(2) Pogg. Ann., LVI, 118.
(3) Sillim. Amer. Journ., XLIV, 366.
(4) Pogg. Ann., LVII, 165.

			Rapports de l'oxygène.
Acide silicique.	16,50		8,47
Alumine.	43,95		20,53
Chaux.	13,26	3,72	11,92
Magnésie.	19,51	7,47	
Oxyde ferreux.	2,53	0,58	
Soude.	0,61	0,15	
Perte à la calcination ($\dot{H}$).	4,33		3,84
	100,57		

Si l'on désigne par *r* les bases à un atome d'oxygène, l'on peut obtenir, quoique avec peine, la formule $r^3 S^2 + 6 r A^3 + 3 Aq$.

PIERRE D'AMAZONE DE L'URAL ET ALBITE DE MIASK. — M. *Abich* (1) a fait des analyses comparatives de la pierre d'amazone de l'Ural et de l'albite de Miask. Il a été conduit aux résultats suivants :

	Albite.	Pierre d'amazone.
Acide silicique.	68,45	65,32
Alumine.	18,74	17,89
Oxyde ferrique.	0,27	0,30
Oxyde manganique.	trace.	0,19
Chaux.	0,50	0,10
Magnésie.	0,18	0,09
Soude.	11,24	2,81
Potasse.	0,65	13,05

Elles ne diffèrent par conséquent que par la quantité de l'alcali qu'elles contiennent. La pierre d'amazone renferme en outre de l'oxyde cuivrique.

FELDSPATH. — M. *L. Svanberg* a attiré l'attention sur le minéral contenu dans le granite et qu'on considère ordinairement comme du feldspath; il arrive néanmoins très-souvent que ce minéral ne soit pas du feldspath, et M. *Svanberg* croit que la différente composition qu'il présente peut être d'une grande importance, quand elle sera déterminée exactement, dans l'estimation des différentes formations primitives. Il a fait un grand nombre d'analyses sur des échantillons de localités différentes.

Le minéral que renferme le granite de Berg en Sudermanie est composé de $2 r S^4 + 3 A S^4$, où $r = 6,1$ K, 5,8 Na et 3,3 Ca.

Celui de Magsjœ et Tanro est $r S^3 + 2 A S^3$; dans le premier $r = 9,8$ K et 3,3 Na, tandis que dans le second $r = 10,9$ K et 3,6 Na.

Celui de Bredsjœ et de Tomtebo est $r S^3 + 3 A S^3$, où r contient entre 2 et 3 p. 100 de soude.

(1) Correspondance privée.

Celui d'OElaja et de Wedevog se compose de r S^3 + 3 A S^2; dans le premier r = 0,9 K, 8,7 Na et 3,3 Ca, et dans le second r = 7,3 K, 3,1 Na et 3,4 Ca.

Le rapakivi d'Abborrforss en Finlande est 2 r S^3 + 3 A S^2, où r = 10,2 K, 3,0 Na et 4,2 Ca.

Cette recherche de M. *Svanberg* a ouvert un nouveau champ d'investigations géologico-minéralogiques qui peut acquérir une importance incalculable tant pour la géologie que pour la minéralogie. Ces résultats, ainsi que ceux qui ont été rapportés plus haut, ont été communiqués à la réunion des naturalistes scandinaves à Stockholm, au mois de juillet 1842. Ils font partie d'un grand travail analytique chimique, qui se lie à des recherches géologiques sur les formations primitives de la Suède, et qui s'exécutent aux frais de la Société des Mines.

ANORTHITE. — M. *Forchhammer* a trouvé l'anorthite en grands cristaux bien définis, dans un tuf de Selfjall près de Lamba sur le Husafjell en Islande. Il coïncidait parfaitement avec l'anorthite du Vésuve, tant par sa composition que par sa forme cristalline; dans cette dernière localité il est extrêmement rare.

FAUJASITE. — M. *Damour* (1) a décrit sous le nom de *faujasite* un zéolithe qui se trouve dans des géodes d'amygdalithe à Kaiserstuhl. Il est cristallisé en cuboctaèdres dont la hauteur est à la largeur de la base = 4 : 3, incolores, transparents et doués d'un grand éclat, analogue à celui du diamant. Pesanteur spécifique = 1,923. Il est fragile, la cassure en est vitreuse et inégale. Il raie à peine le verre. Quand on le chauffe il donne beaucoup d'eau et devient opaque. Il fond au chalumeau et se réduit en émail blanc et bulleux; avec une petite quantité de soude il produit une perle transparente. L'analyse a donné :

			Rapports de l'oxygène.		
Acide silicique.	49,36		25,64	10	
Alumine. . . .	16,77		7,83	3	
Chaux.	5,00	1,40	2,51	1 = C	S^4+3AS^2+8Aq.
Soude.	4,34	1,11		N	
Eau.	22,49		19,97	8	
	97,96				

LABRADORITE. — M. *L. Svanberg* a analysé le labradorite de Russgården dans la commune de Saint-Tuna en Dalécarlie, où il se trouve dans une roche de pyroxène dans laquelle il forme des grains de la grosseur d'une noisette. Il est composé de :

(1) Annales des Mines, 4e sér., I, 295.

			Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique.	52,148		23,096	6
Alumine.	26,820	12,530	12,924	5
Oxyde ferrique.	6,285	0,394		
Chaux.	9,145	2,569	14,443	4
Magnésie.	1,020	0,384		
Potasse.	1,788	0,305		
Soude.	4,659	1,187		
Perte à la calcination. .	1,754			
	98,599			

En désignant par r les bases alcalines on est conduit à la formule r S^3 + 5 A S.

PYROXÈNE. — M. *Hochstetter* (1) a analysé un pyroxène de Piko dans les Açores ; il forme de beaux cristaux hémitropes, dont la pesanteur spécifique est 3,174, bien qu'elle variât dans des échantillons différents. Il se compose de :

Acide silicique.	50,40
Oxyde ferreux.	22.00
Chaux.	21,10
Magnésie.	2,40
Alumine.	2,09
Perte à la calcination. . . .	0,50
	99,19

et appartient, par conséquent, ainsi que la hédenbergite, à la variété des pyroxènes dans lesquels la magnésie est remplacée presque entièrement par de l'oxyde ferreux.

ASBESTE.—M. *Heintze* (2) a analysé, sous la direction de M. *H. Rose*, un minéral asbestoïde qui se trouve dans la serpentine, aux sources de Tchussowajas dans l'Ural, en morceaux de 4 à 5 pouces de diamètre, formés de fibres excentriques d'une couleur blanc-verdâtre. L'analyse a donné :

		Rapports de l'oxygène.
Acide silicique, ...	59,25	30,77
Magnésie.	31,02	12,01
Oxyde ferreux.	8,27	1,88
Alumine.	0,19	
Perte à la calcination. .	1,34	

(1) Journ. für pract. Chem. XXVII, 375.

(2) Pogg. Ann., LII, 168.

M. *Heintze* en déduit la formule $f S^3 + 6 M S^2$, qui est incorrecte, d'abord parce qu'elle suppose que la base la plus faible est saturée par une proportion d'acide plus forte que celle qui sature la base la plus puissante; et ensuite parce que, malgré cela, elle n'est point justifiée par les résultats numériques qui semblent montrer plutôt que ce minéral est un mélange. Les résultats s'accorderaient mieux avec la formule

$$M S^3 + 2 \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S^2$$

dans la supposition qu'on pût admettre l'existence d'une combinaison semblable. Mais le minéral, selon toute apparence, est un mélange d'un bisilicate avec la serpentine dans laquelle il se trouve.

PYRARGILLITE. — M. *L. Svanberg* a trouvé près de Tunaberg, en Sudermanie, un minéral qui offre tous les caractères de la pyrargillite de M. *Nordenskœld*. Une analyse superficielle a montré qu'il se rapproche aussi de cette dernière sous le rapport de la composition, avec la différence qu'il renferme seulement 11 p. 100 d'eau, tandis que la pyrargillite en renferme 15,5 p. 100.

MICAS. — M. *Rosales* (1) a analysé, dans le laboratoire de M. *H. Rose*, un mica lithinifère de Juschakowa, près de Mursinsk, dans l'Ural, qui est décrit par M. *G. Rose* dans son *Voyage dans l'Ural* etc., p. 457. Il est composé de

Acide silicique.	48,92
Alumine.	20,80
Oxyde manganique. . . .	4,50
Chaux.	0,11
Potasse.	10,96
Lithine.	2,77
Soude.	2,25
Fluor.	10,44
Chlore.	1,51
	101,84

La grande quantité de fluor que donne cette analyse est très-remarquable. Le fluor suffit à lui seul pour saturer toutes les bases alcalines, de sorte que l'oxygène de ces dernières charge le résultat analytique d'un excès qui cache la perte véritable. L'acide silicique, au contraire, est précisément en quantité suffisante pour former des bisilicates avec l'alumine, de sorte que si l'on désigne par R les radicaux des bases alcalines, et par $\bar{R}$ l'aluminium et le manganèse, on aura la formule

$$R\,\bar{F}l + \dddot{\bar{R}}\,\dddot{S}i^2$$

(1) Pogg. Ann., LI, 157.

M. *Meitzendorff* (1) a analysé, chez le même chimiste, un mica du comté de Jefferson, New-York, États-Unis d'Amérique. Il a de l'analogie avec le mica à un axe, mais il a deux axes et forme des tables hexagones brunes, dont les feuillets sont limpides. Il fond facilement au chalumeau, donne un émail blanc et communique une nuance rougeâtre à la flamme extérieure. La moyenne des analyses est :

Acide silicique.	41,30
Alumine.	15,55
Oxyde ferrique.	1,77
Magnésie.	28,79
Potasse.	9,70
Soude.	0,65
Fluor.	3,30
Perte à la calcination. . . .	0,28
	101,14

Ces résultats conduisent à la formule K Fl + 9 M S + 6 A S, qui offre assez de probabilité.

M. *Schaffhautl* (2) a analysé un mica chromifère de Schwartzenstein, dans le Tyrol, qu'il a appelé *fuchsite*. Je ferai observer à cette occasion qu'on surchargerait la minéralogie d'une trop grande foule de noms nouveaux si l'on voulait donner un nom particulier à chaque variété de mica qui présente une composition différente. La pesanteur spécifique de ce mica est 2,86. L'analyse a donné :

Acide silicique.	47,950
Alumine.	34,450
Oxyde ferrique.	1,800
Oxyde chromique. . .	3,950
Magnésie.	0,715
Potasse.	10,750
Soude.	0,370
Calcium.	0,420
Fluor.	0,335
	100,740

Ce travail a été exécuté avec prétention ; il attaque indirectement les traités de chimie qui indiquent des méthodes vicieuses, et il prouve en outre que l'auteur n'avait pas acquis la pratique nécessaire pour des recherches de ce genre.

(1) Pogg. Ann., LII, 159.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 40.

Il fait néanmoins une remarque qui mérite d'être mentionnée. Pour séparer l'oxyde chromique de l'alumine au moyen de la potasse, il est convenable d'évaporer la lessive de potasse jusqu'à ce qu'elle se fige à peu près par le refroidissement; alors on obtient l'oxyde chromique exempt d'alumine et celle-ci exempte d'oxyde chromique; la séparation n'est cependant jamais assez complète pour que l'alumine n'ait pas une faible coloration. La meilleure méthode pour séparer le chrome est cependant la plus ancienne, qui consiste à saturer par de l'acide nitrique pur la dissolution filtrée de la masse calcinée, obtenue en chauffant le mélange du minéral avec du carbonate potassique et un peu de salpêtre; à traiter cette dissolution par du nitrate mercureux, pour précipiter du chromate mercureux, et à séparer ensuite l'alumine par l'ammoniaque. La combinaison de mercure est décomposée par la calcination, qui chasse tout le mercure.

RODOCHROME. — M. *Fiedler* a rapporté de Sibérie, il y a plusieurs années, un minéral vert-foncé chromifère, analogue à la serpentine, et qu'il a appelé *rodochrome*. M. *G. Rose* (1) a fait connaître une description plus détaillée de ce minéral. Il se trouve soit dans des pierres détachées, soit dans de la serpentine, entre Syssersk et Kyschtimsk dans l'Ural. Il est compacte, quelquefois grenu et en petites paillettes; il est d'un vert foncé, et ses paillettes minces ont une couleur de fleur de pêcher; la cassure grenue a un éclat nacré; à l'état compacte il est peu brillant et translucide sur les bords; il est rayé par le spath calcaire. Pesanteur spécifique = 2,668. Quand on le chauffe fortement il devient blanc-grisâtre et donne de l'eau; en lame très-mince il fond sur les bords et forme un émail jaune; le borax et le sel de phosphore le dissolvent et donnent des perles vertes; le dernier laisse un squelette de silice insoluble. Avec la soude il fond en une masse jaune et opaque. Quand on en chauffe la poudre après l'avoir humectée avec une dissolution de cobalt, elle devient bleue. M. *Rose* le compare à la serpentine, dont il diffère par le chrome qu'il contient. La couleur bleue que produit le cobalt semble cependant indiquer la présence d'une proportion d'alumine plus forte que celle contenue dans la serpentine; la fusibilité avec la soude paraît s'écarter également de la réaction que donne la serpentine.

UWAROWITE. — Dans le Rapport 1833 il a été question d'un minéral vert analogue au grenat, qui se trouve à Bissersk, dans le gouvernement de Perm en Sibérie, et qui a été appelé *uwarowite*. M. *A. Erdmann* (2) a décrit et analysé ce minéral. Il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux sur du fer chromé. Les cristaux ont un éclat vitreux très-prononcé, l'éclat de la cassure est plus faible. Il est cassant, la couleur en est d'un

(1) Reise nach dem Ural, etc., etc., von G. *Rose*, II, 157.

(2) K. Vet. Akad. Handl., 1842, p. 103.

beau vert de chrome clair, translucide sur les bords, quelquefois compacte, et alors il est mat. La poudre est d'un vert encore plus clair. Pesanteur spécifique = 3,5148.

En lame mince il se réduit au chalumeau en une scorie vert-foncé qui ne fond pas davantage au feu le plus intense. Le sel de phosphore le dissout lentement et donne une perle d'un vert de chrome qui devient opaque et vert-foncé dans la flamme intérieure ; mais il ne sépare pas de squelette de silice. Il se dissout aussi dans le borax avec une couleur verte, la perle devient opaque sur le charbon par l'addition d'étain. Avec la soude il produit une scorie jaune-verdâtre presque infusible. L'analyse a donné :

		Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique. . . .	36,93		19,184
Alumine.	5,68	2,652	
Oxyde ferrique. . . .	1,96	0,599	9,777
Oxyde chromique. . .	21,84	6,526	
Chaux.	31,63	8,988	9,583
Magnésie.	1,54	0,593	
Oxyde cuivrique. . .	trace		
	99,58		

En faisant abstraction des substitutions on obtient la formule $C S + Cr S$; ce minéral est, par conséquent, un grenat à base de chaux dans lequel l'alumine est remplacée par de l'oxyde chromique.

M. *Komonen* (1) a analysé le même minéral et a trouvé :

Acide silicique. . . .	37,17
Alumine.	5,88
Oxyde chromique. . .	22,54
Oxyde ferreux. . . .	2,44
Chaux.	30,24
Magnésie.	1,10
Eau (?)	1,01
	100,42

M. *Komonen* n'a point découvert la véritable composition atomique de ce minéral, et a déduit de ses résultats une formule presque monstrueuse, que je ne citerai pas ici.

PYROPE. — M. *Apjohn* (2) a signalé dans le pyrope 3 p. 100 d'yttria. Voici comment il sépare cette dernière : il décompose le minéral par la

(1) Verhandl. der K. Russ. Mineral. Gesellschaft, a. d. J., 1842.

(2) Phil. Mag., XIX, 594.

calcination avec du carbonate potassique et en sépare la silice de la manière ordinaire. Il traite la dissolution acide par l'ammoniaque, reprend le précipité par l'hydrate potassique, dissout la partie insoluble dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, ajoute de l'acide tartrique, précipite le fer par l'hydrogène sulfuré, filtre et évapore la dissolution à siccité, puis chauffe au rouge; le résidu est l'yttria. La terre blanche se dissout facilement dans les acides après la calcination; la potasse ne la dissout pas, elle produit un sel double à peu près insoluble avec le sulfate potassique et donne un précipité avec le cyanure ferroso-potassique.

GADOLINITE. — M. *Scheerer* (1) a analysé la gadolinite de Hitterœn; il l'a trouvée composée de :

Acide silicique. . . .	25,59
Glucine.	10,18
Yttria.	44,96
Oxyde lanthanique. .	6,93
Oxyde ferreux.	12,13
Chaux.	0,25

La méthode qui consiste à employer l'hydrate potassique pour séparer l'yttria de la glucine n'étant pas rigoureuse, il opère comme suit : il dissout le minéral dans l'eau régale et évapore presque à siccité; il sépare l'acide silicique, ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune-foncé (mais pas rougeâtre), puis de l'acétate ammonique en quantité convenable, et précipite l'yttria avec la petite quantité de chaux qui l'accompagne, au moyen de l'oxalate potassique, sous forme de $\dot{K}\,\dddot{G} + \dot{Y}\,\dddot{G}$.

Il traite ensuite la dissolution filtrée par un excès convenable de carbonate ammonique, de manière à dissoudre non-seulement la glucine, mais aussi une petite partie de l'oxyde ferrique, et précipite le fer de la liqueur filtrée par le sulfhydrate ammonique, sursature la dissolution, après l'avoir filtrée, avec de l'acide chlorhydrique, et précipite la glucine par l'ammoniaque caustique. Il faut, après cette opération, que la glucine se dissolve sans résidu dans la potasse caustique.

ORTHITE. — La gadolinite est accompagnée à Hitterœn d'un orthite dont la pesanteur spécifique est 3,50; ce dernier est composé de :

Acide silicique. . . .	32,77
Alumine.	14,32
Oxyde ferreux.	14,76
Oxyde manganeux. .	1,12
Oxyde céreux.	17,70

(1) Pogg. Ann., LVI, 479.

Oxyde lanthanique. .	2,51
Yttria.	0,35
Chaux.	11,18
Magnésie.	0,30
Potasse.	0,76
Eau.	2,51
	98,28

Cet orthite ne présente pas le phénomène lumineux accoutumé, circonstance que M. *Scheerer* croit pouvoir attribuer à la présence de la potasse. Cependant les orthites de Fahlun ne présentent pas non plus ce phénomène et ne renferment point de potasse.

MICROLITE. — Dans le Rapport 1835, p. 208, Ed. S., il a été question d'un minéral qui accompagne en très-petite quantité le tantalite de Chesterfield dans l'Amérique septentrionale, et auquel on a donné le nom de *microlite*. Ce minéral a fait l'objet de deux recherches (1) qui n'en donnent pas, à ce qu'il paraît, une analyse exacte; mais elles semblent prouver qu'il n'est autre chose que de l'yttrotantalite jaune.

BORACITE ET TOPAZE. — M. *Hankel* (2) a publié des expériences très-intéressantes sur les phénomènes électriques et l'inégale distribution de polarité que présentent la boracite et la topaze sous l'influence de la chaleur. Je dois néanmoins renvoyer pour les détails au mémoire original, soit parceque l'explication de cette expérience nécessite des figures, soit parce qu'elles sont plutôt du ressort de l'électricité que de celui de la minéralogie.

HOUILLE. — Dans le Rapport 1839, p. 300, Éd. S., j'ai cité des expériences qui avaient été faites sur de la houille de Fünfkirchen en Hongrie, qui signalaient une différence entre cette houille et la houille ordinaire, et que M. *Buchner* l'aîné avait fait des observations dans le même sens sur des houilles de Bavière.

Plus tard M. *Buchner* (3) a publié un nouveau travail sur la houille de Murnau dans la Haute-Bavière, qui prouve que cette houille possède, à un beaucoup plus haut degré que celle de Fünfkirchen, la propriété de se dissoudre dans une lessive concentrée de potasse à l'aide de la chaleur, et de donner avec la potasse une combinaison soluble dans l'eau d'une couleur presque noire, en ne laissant un résidu insoluble que de 18 p. 100 ; tandis que la houille de Fünfkirchen laisse un résidu insoluble de 43 à 45 p. 100, et donne une dissolution qui est jaune-foncé. Cette

(1) Sillimann's Americ. Journ., XLIV, p. 33 et 116.

(2) Pogg. Ann., LV, 37 et 38, p. 342.

(3) Buchner's Repert., Z. R., XXVIII, 342.

propriété, que les houilles ordinaires ne partagent point, tend à prouver une métamorphose moins avancée de la masse primitive.

PIERRES MÉTÉORIQUES. — M. *Shepard* (1) a essayé de montrer par quelques expériences que le chlorure ferreux qu'on a cru trouver dans les masses de fer météorique de l'Amérique, et qui produit une déliquescence lente à la surface, d'où il résulte que le fer météorique se trouve humecté par une dissolution de chlorure ferrique, n'est pas dû à du chlore qui se trouvait primitivement dans les météores, mais qu'il est une conséquence de l'altération que subissent ces derniers à la surface de la terre ou dans son intérieur, sous l'influence du sel marin. Il a observé que de la fonte de fer qui avait été exposée pendant long-temps dans la terre présentait la même propriété.

DÉPÔT DANS DES SOURCES VOLCANIQUES. — M. *Hochstetter* (2) a examiné un tuf qui s'était formé par le dépôt successif d'une source volcanique à l'île de Flores, l'une des Açores. Il était composé de :

Acide silicique.	67,6
Oxyde ferrique.	21,0
Alumine	10,2
Chaux	1,0
	99,8

$= \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S^3$. L'eau n'a pas été déterminée.

FER LIMONEUX. — M. *Hermann* (3) a analysé un fer limoneux de Nischne-Novogorod qui se compose de :

Oxyde ferrique. . . .	30,37
Acide phosphorique. .	2,93
Acide crénique. . . .	1,08
Oxyde manganique. .	1,53
Eau.	13,81
Sable.	50,28

Il a voulu établir, d'après cette composition, l'existence d'un hydrate ferrique $\dddot{\overline{F}}e\dot{H}^3$; toutefois, avant de l'admettre définitivement, on doit se procurer une semblable combinaison à l'état isolé.

FER LIMONEUX D'IVAN. — Le fer limoneux d'Ivan, auquel on attribuait une origine météorique (Rapport 1842, p. 125), a été analysé par

(1) Sillimann's Amer. Journ., XLIV, 359.
(2) Journ. für pr. Chem., XXV, 365.
(3) Ibid., XXVII, 53.

M. *Redtenbacher* (1) ; abstraction faite de la moitié de son poids de sable ordinaire, il l'a trouvé composé de :

		Rapports de l'oxygène.	
Oxyde ferrique. . .	42,28	12,9	3
Oxyde manganique.	32,77	9,9	2
Alumine	10,30	4,8	1
Eau.	14,66	13,0	3

$= A^2Aq + 2\ Mn^2Aq + F^2Aq$. Cette combinaison est intéressante par l'absence d'acide phosphorique et la grande proportion d'acide manganique qu'elle contient.

MINÉRAUX ARTIFICIELS. POUZZOLANES. — On sait qu'on exploite à Puzzuoli un minéral terreux appelé puzzuolana, dont on se sert pour faire un mortier qui, mélangé avec de l'hydrate calcique, durcit sous l'eau. M. *Vicat* (2) a remarqué que ce minéral est simplement une argile pure qui a été privée, par des influences volcaniques, de la majeure partie de l'eau avec laquelle elle formait une combinaison chimique, et que toute espèce d'argile peut être transformée en pouzzolane, et d'autant mieux qu'elle est plus pure, quand on l'expose pendant quelques minutes à une chaleur rouge-obscur, de manière à en chasser les 8 ou 9 dixièmes de l'eau qu'elle renferme. La pouzzolane artificielle, préparée de cette manière et mélangée en proportion convenable avec de la chaux grasse, fournit un mortier dont la solidité est deux fois plus considérable que celle d'un mortier fait avec la meilleure pouzzolane native.

Quand on fait bouillir la pouzzolane native ou la pouzzolane artificielle avec de l'acide chlorhydrique, ce dernier n'en sépare point de silice; mais si l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique bouillant du mortier durci et réduit en poudre, qui a été pendant trois mois sous l'eau, il se gélatinise au bout de quelques minutes. Par conséquent l'influence de la chaux donne lieu à un silicate double de chaux et d'alumine, un zéolithe natif, qui donne de la solidité au mortier.

SCORIE CRISTALLISÉE D'UN FOUR A CHAUX. — M. *Reinsch* (3) a décrit et analysé une scorie cristallisée qui se forme souvent en telle quantité qu'elle devient embarrassante, dans un four à chaux de Tanndorff, près de Culmbach, dans lequel on cuit de la chaux de lias avec de la tourbe. Cette scorie cristallise en prismes vert-foncé, groupés en étoiles. La pesanteur spécifique en est 2,856 à 3,111, selon la quantité de fer qu'ils contiennent; ils sont composés de :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 308.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 418.
(3) Journ. für pr. Chem., XXV, 110.

		Rapports de l'oxygène.
Acide silicique.	46,0	23,89
Chaux.	22,5	6,30
Magnésie	7,5	2,58
Oxydes ferreux et manganeux. .	8,0	1,82
Alumine.	14,0	6,53
	98,0	

Elle a, comme l'on voit, une combinaison analogue à un pyroxène à base d'alumine. M. *Reinsch* la désigne par le nom de *fornacite* et la représente par la formule :

$$C\,S^2 + \left.\begin{matrix} M \\ F \\ mn \end{matrix}\right\} S + A\,S.$$

ANTIMONIURE PLOMBIQUE CRISTALLISÉ. — M. *Kersten* (1) a décrit un produit cristallisé de haut-fourneau qui s'était déposé dans un fourneau à plomb, à Muldnerhütte, en forme de cristaux aciculaires et flexibles, d'une couleur gris de plomb, et dont la pesanteur spécifique était 9,21. Il l'a trouvé composé de :

Plomb.	90,10
Antimoine. . .	6,48
Cuivre.	1,50
Zinc.	1,42
Argent	0,24
	99,74

Il renfermait en outre des traces d'arsenic, de soufre et de nickel.

AVENTURINE. — Anciennement on fabriquait à Murano, à Venise, un verre fondu brunâtre contenant des paillettes jaunes et brillantes qui, vues au microscope, présentaient de petites paillettes métalliques minces, régulières, à 3 et à 6 côtés, et parfaitement opaques. La manière de le préparer, autant que j'en puis juger, n'a jamais été connue généralement. M. *Wœhler* (2) a analysé ce flux et l'a trouvé composé de :

Acide silicique et trace d'oxyde stannique. .	65,2
Acide phosphorique.	1,5
Oxyde cuivrique.	3,0
Oxyde ferrique.	6,5
Chaux.	8,0
Magnésie	4,5
Soude.	8,2
Potasse	2,1
	99,0

(1) Poggendorff's Annalen, LV, 118.

(2) Gottingische Gel. Anzeige, 10 november 1842, p. 1785.

Il contient aussi des traces d'alumine et d'acide sulfurique. Quand on réduit à l'état métallique le cuivre d'une dissolution d'un sel cuivrique au moyen d'acide sulfureux ou d'acide phosphoreux, il forme précisément aussi des octaèdres brillants qui présentent au microscope des faces à 3 et à 6 côtés; de sorte que M. *Wœhler* pense que les cristaux contenus dans l'aventurine sont du cuivre (peut-être mélangé avec un peu d'étain) qui s'est formé, pendant que le verre est en fusion, sous l'influence de quelque cause réductive.

OUTRE MER. — M. *Tirnmon* (1) a indiqué une méthode sûre pour préparer la matière colorante bleue du lapis-lazzuli dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 119, à l'occasion des expériences de M. *Elsner*. Voici en quoi elle consiste :

On fond 1075 parties de carbonate sodique cristallisé, dans son eau de cristallisation ; on l'agite, et on ajoute 5 parties d'orpiment, $\dddot{\text{As}}$, réduit en poudre fine. Quand ce dernier est presque entièrement dissous, on ajoute de l'alumine, précipitée de l'alun par du carbonate sodique et lavée une fois, et dont on prend une quantité telle que la masse humide contienne 7 parties d'alumine sèche; on continue à agiter et l'on ajoute encore 100 parties d'argile blanche pure et tamisée, mélangée intimement avec 221 parties de fleurs de soufre. On introduit ensuite le mélange dans un creuset couvert qu'on expose d'abord à une douce chaleur pour chasser l'eau ; puis on le porte à la chaleur rouge, toutefois en ayant soin que la masse n'entre pas en fusion ; il faut seulement qu'elle forme une pâte. Après le refroidissement, on chauffe de nouveau le produit (la chaleur n'est pas indiquée) pour chasser autant que possible l'excès de soufre. Cela posé, on réduit la masse en poudre fine, on la délaie dans de l'eau et l'on recueille sur un filtre la poudre qui reste en suspension. Si l'opération a été bien conduite, la plus grande partie du produit peut être enlevée de cette manière. D ns le cas contraire, il se forme des parties dures, incolores ou brunes, qui restent au fond du vase et qu'il ne faut pas recueillir. On laisse égoutter la liqueur du filtre sans laver la poudre, qui a une belle couleur verte tirant quelquefois sur le bleu. On l'introduit de là dans une capsule qu'on couvre, et où on la chauffe pendant deux heures presqu'au rouge obscur, en la remuant de temps en temps ; après cela elle a une belle couleur bleue.

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 314.

CHIMIE ORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES EN GÉNÉRAL. — INFLUENCE DE LA COULEUR DE LA LUMIÈRE SUR LES PLANTES. — Un grand nombre de cultivateurs ont fait des expériences sur l'influence qu'éprouvent des plantes qu'on entoure de verres colorés, de manière à ne laisser arriver à la fois qu'une seule espèce des différents rayons du spectre solaire. On admet généralement que le verre blanc n'exerce aucune action particulière. Les résultats de ces expériences (1) ont montré que les plantes prospèrent mieux sous des verres bleus et violets, qu'elles prospèrent moins bien sous des verres jaunes et verts, et qu'elles ne croissent pas du tout sous des verres rouges. On sait que les plantes qu'on expose derrière le verre ordinaire se dirigent vers la lumière; eh bien! sous des verres jaunes et verts elles ne s'inclinent point, et sous des verres rouges elles s'inclinent dans la direction opposée à celle d'où vient la lumière. Si ces données se confirment, elles sont d'un haut intérêt et méritent d'être étudiées par les physiologistes qui s'occupent de la végétation. Elles semblent prouver pour le présent que la moitié du spectre dont le violet fait partie, qui comprend par conséquent les rayons dits chimiques, produit sur les végétaux l'action de la lumière qui leur est indispensable, tandis que l'autre moitié, où les rayons calorifiques dominent, n'exerce quand elle est seule qu'une influence nulle ou nuisible.

LES RACINES DES PLANTES ABSORBENT-ELLES DE L'HUMINE? — On sait que M. *Hartig* a essayé de démontrer par des expériences que les plantes n'absorbent point d'humine par leurs racines, et de plus que M. *Liebig* a établi que l'action des engrais dans la terre ne consiste point à ce que ces matières soient absorbées par les racines et assimilées à la plante, mais qu'elle tendait à convertir les matières non nitrogénées en *acide carbonique*, et les matières nitrogénées en *ammoniaque*, qui sont les seules matières que les plantes puissent assimiler. M. *Th. de Saussure* (2) a soumis les expériences de M. *Hartig* et la

(1) Journ. de Chim. méd., VIII, 645.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 245.

proposition théorique de M. *Liebig* à un nouvel examen. Il a été conduit, quant au premier, à conclure que les résultats qu'il avait obtenus étaient dus à ce que les plantes sur lesquelles il opérait avaient été exposées d'une manière préjudiciable pour elles à l'action de l'acide humique, qui avait noirci et détruit les spongioles absorbantes des racines. Pour réfuter l'opinion de M. *Liebig*, il fit croître de jeunes plants de Phaseolus vulgaris et de Polygonum persica dans une dissolution très-étendue d'acide humique, préparée en faisant bouillir l'acide dans du bicarbonate potassique. On ne peut pas nier que les racines n'aient absorbé une petite quantite d'acide humique dans ces expériences, et il trouva que la dissolution avait pâli. Toutefois, on peut aussi reprocher à ces expériences que les plantes se trouvaient aussi dans un état qui n'est pas naturel; car leurs racines plongeaient dans une liqueur qui contenait un grand excès de carbonate potassique, bien que les plantes ne semblassent nullement en souffrir. Du reste, la question de savoir si une absorption a eu lieu est une tout autre question que celle qui consiste à savoir si cette absorption a contribué à nourrir la plante. Ceci n'a point échappé à M. *de Saussure*, et il a montré que l'extrait de bois de Campêche, par exemple, mêlé avec un peu d'alun, est aussi absorbé par ces plantes; mais la plante de fève mourut quand la moitié de la tige se fut colorée en rouge, tandis que le Polygonum, qui absorbait aussi la matière colorante, continua à prospérer, mais sans se colorer; il décomposait le principe colorant par l'assimilation. La couleur brune de l'humine disparaissait aussi complétement dans les plantes.

M. *de Saussure* a aussi examiné l'influence du charbon, qui avait été beaucoup vantée (Rapport 1841, p. 96); mais, loin de confirmer le bon effet qu'il avait produit, il a trouvé que les plantes croissaient beaucoup mieux dans de la terre privée de tout engrais que dans la même terre mélangée avec du poussier de charbon dont on avait extrait l'alcali préalablement par des lavages. M. *Lundstrœm* est arrivé exactement au même résultat l'année dernière : il a fait des expériences, soit dans le jardin de l'Académie d'agriculture de Stockholm, soit dans des serres, et n'a pas réussi à produire les heureux effets que M. *Lucas* a obtenus dans sa serre.

M. *Wiegmann* (1) a répété les expériences de M. *de Saussure* et a été conduit à peu près aux mêmes résultats. Il mélangea un compost de jardin avec un volume égal d'eau distillée exempte d'ammoniaque, et laissa égoutter l'eau au bout de vingt-quatre heures. 100 parties de cette liqueur, après l'évaporation à siccité, laissèrent un résidu solide

(1) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, von *Wiegmann* und Galstorff. Braunschweig, 1842.



de 0,147 parties. Il prit ensuite deux vases de même grandeur et de même forme, dans lesquels il mit le même volume de cette liqueur, et plaça dans l'un d'eux une plante de Mentha undulata et une plante de Polygonum persicaria, munies l'une et l'autre de toutes leurs racines en parfait état ; il entoura enfin le vase à la hauteur de l'eau avec du papier opaque pour mettre les racines à l'abri de la lumière. On remplaça au fur et à mesure l'eau absorbée. L'autre vase fut placé à côté du premier pour déterminer l'influence de l'air sur la dissolution. Un mois plus tard on retira les plantes, qui avaient crû considérablement. La liqueur dans laquelle les racines avaient plongé était claire et presque incolore. 100 parties de cette liqueur laissèrent un résidu de 0,152 partie, tandis que la liqueur de l'autre vase, qui avait conservé sa couleur, laissa sur 100 parties un résidu de 0,156 partie. M. *Wiegmann* conclut de ce résultat que ces expériences sont plutôt favorables à l'opinion de M. *Liebig* qu'à celle qui envisage l'extrait d'humus comme la matière nutritive. Pour que ces expériences eussent pu être parfaitement décisives, il eût fallu en faire une troisième avec de l'eau pure et comparer la croissance des plantes pendant un même espace de temps. Il est incontestable ici qu'il y a eu absorption des éléments de la dissolution et que les parties dissoutes ont subi une modification causée par les racines, puisqu'elles ont été décolorées. Maintenant qu'on a acquis la certitude que les plantes peuvent vivre long-temps d'air et d'eau seulement, il s'agirait de s'assurer si une faible absorption de matières organiques peut contribuer à rendre le développement de la plante plus abondant que quand ces matières manquent.

M. *Liebig* (1) a soumis les expériences de M. *de Saussure* à un nouvel examen et a trouvé que, lorsqu'on compare le développement des plantes, dans les expériences mentionnées, avec la faible quantité d'humine absorbée, même dans l'expérience où la plus forte proportion d'humine a été absorbée, on obtient le rapport de 550 à 4,5, et en outre que, si l'on compare la quantité de carbonate potassique que les plantes ont absorbée avec l'humine absorbée, on reconnaît que cette dernière semble plutôt être une matière que les spongioles séparent par l'absorption.

Quant aux doutes qui règnent sur l'efficacité du charbon, M. *Liebig* rappelle l'attention sur les résultats obtenus au jardin botanique de Ratisbonne.

ABSORPTION DE SELS PAR LES RACINES DES PLANTES.—M. *Vogel* (2) a fait quelques recherches pour savoir à quel point les végétaux absorbent des sels qui leur sont nuisibles, quand ceux-ci sont en dissolu-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 291.
(2) Journ. für pr. Chem., XXV, 209.

tion dans l'eau. On sait, en effet, que les plantes jouissent de la propriété d'absorber certaines matières en beaucoup plus grande proportion que d'autres, et pour ainsi dire de ne point absorber du tout certaines autres matières d'une dissolution contenant des substances différentes. Quand des plantes absorbaient une proportion considérable de sels nuisibles, on attribuait cette absorption à ce que le sel tue en premier lieu l'organe absorbant qui termine les fibrilles, et qu'ensuite il y pénètre par les pores morts.

M. *Vogel*, se fondant sur ses expériences croit que les choses ne se passent pas ainsi, et que les plantes effectuent cette absorption quand les racines sont parfaitement inaltérées. On peut cependant répondre à cela que les racines peuvent être inaltérées, bien que l'organe absórbant ait perdu la vie,

Voici du reste les résultats de ses expériences.

Les plantes absorbent les sels cuivriques mieux que tout autre sel, elles en meurent, et contiennent ensuite de l'oxyde cuivreux ou des combinaisons de ce dernier.

Elles absorbent le chlorure magnésique, le sulfate magnésique, le nitre, l'iodure potassique, le sulfate manganeux, le sulfate zincique, le nitrate niccolique, le nitrate cobaltique, l'acétate plombique, l'oxalate et le tartrate chromico-potassique et le bichromate potassique, et en meurent.

Elles absorbent également les sels argentiques et mercuriques, et meurent, tandis que le métal est réduit à l'état métallique dans le tissu de la plante. Le chlorure mercurique les fait périr sans en être décomposé; quelques plantes néanmoins le convertissent en chlorure mercureux. Ces expériences confirment les résultats qu'on connaissait.

M. *Louyet* (1) a fait des expériences dans le même but, mais il a procédé d'une autre manière. Il a observé que lorsqu'on arrose la terre dans laquelle croissent des plantes, avec des dissolutions métalliques, ces dernières sont absorbées par les plantes, qui en périssent, et qu'on retrouve le poison dans la plante. Il a trouvé, au contraire, que les sels insolubles qu'on mélange avec la terre autour d'une plante, n'exercent aucune influence. C'est l'usage en Belgique de mélanger ensemble de l'acide arsenieux avec de la farine, de l'eau et de la graisse, et d'en faire une pâte qu'on partage en boulettes, pour les disséminer dans des trous qu'on pratique dans des champs de blé, dans le but de tuer les vers et autres animaux nuisibles, qui détruisent la semence et les jeunes pousses. Cet usage lui a donné l'idée d'examiner l'influence de l'acide arsenieux mélangé à la terre, et il a trouvé que quand on le mélange à l'état

(1) Mémoire sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes, par P. Louyet. Bruxelles.

pulvérulent en certaine quantité, par exemple, 40 gramme dans un carré de 0,4 mètres de côté, le blé ne pousse pas. Quand on en met moins il pousse, mais la jeune plante s'élève peu, meurt et ne renferme point d'arsenic appréciable par la méthode de Marsh. Quand on ne mélange avec la terre qu'une très-faible quantité d'acide arsenieux, le blé pousse comme à l'ordinaire, et l'on ne peut point découvrir d'arsenic ni dans la tige, ni dans le grain.

SOUFRE DANS LES PLANTES. — M. *Vogel* (1) a essayé de semer des graines de lepidium sativum (cresson de jardin) dans du verre pilé bien lavé, et de les arroser avec de l'eau distillée. Les graines ont poussé et les plantes ont été couvertes d'une cloche de verre. Cette plante renferme une forte proportion d'éléments sulfurés et de sulfates. M. *Vogel* s'est proposé de comparer la quantité de soufre contenue dans la graine avec la quantité de soufre contenue dans la plante développée.

Dans 100 grains de graines il a trouvé 0,129 gr. de soufre, et 100 gr. de graines lui ont fourni 2040 gr. de cresson desséché renfermant 2,05 gr. de soufre, c'est-à-dire quinze fois plus que dans la graine. Il a fait observer qu'il ne sait pas à quoi attribuer la présence du soufre, car le verre ne renfermait ni soufre, ni sulfates. L'expérience a réussi également bien dans du quarz pilé grossièrement. On commettrait sans aucun doute une grave erreur si l'on voulait en conclure une formation nouvelle de soufre. Il faut probablement chercher l'origine de ce soufre dans la manière dont les quantités relatives de soufre ont été déterminées.

L'essai de cresson a été soumis à la distillation sèche, et l'on a fait passer les gaz dans une liqueur obtenue en versant de l'acétate plombique dans une lessive de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité (ceci est probablement une erreur de plume, au lieu de, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre). Le précipité brun, produit par le gaz, a été lavé et traité par de l'acide nitrique très-étendu et bouillant, qui a laissé un résidu de sulfure plombique, d'après le poids duquel on a calculé la quantité de soufre.

On n'a fait aucune recherche pour comparer la quantité de soufre qui a pu rester dans le résidu sous forme de sulfure potassique et de sulfure calcique; or, il est évident qu'une différence dans la quantité de soufre contenue dans les deux résidus peut expliquer cette anomalie.

EXPÉRIENCES SUR LES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DES PLANTES. — La Société des sciences de Gœttingue avait proposé la question suivante :

Les plantes contiennent-elles des éléments inorganiques (c'est-à-dire ceux qu'on retrouve dans les cendres), même dans le cas où on ne leur

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 221.

en off[illegible] à l'extérieur, et ces éléments sont ils indispensables pour le développement des plantes?

MM. *Wiegmann* et *Polstorff* (1) ont répondu à cette question par un mémoire qui a été couronné. Ils ont fait croître différentes plantes dans deux terrains différents. Ces plantes sont vicia sativa, hordeum vulgare, avena sativa, polygonum fagopyrum, nicotiana tabacum et trifolium pratense.

L'un de ces terrains était du sable quarzeux de Kœnigslutter, près de Brunswick, où les expériences se faisaient, qu'on chauffa d'abord au rouge pour détruire les parties organiques qu'il pouvait contenir, qu'on fit digérer pendant seize heures avec de l'eau régale, qu'on lava ensuite pour enlever l'acide et ce qui avait pu se dissoudre, et qu'on fit sécher.

L'autre terrain était un mélange de ce sable avec les matières suivantes, pesées toutes séparément avant de les mélanger :

Sable	861,26
Sulfate potassique	0,34
Chlorure sodique	0,13
Sulfate calcique (anhydre)	1,25
Craie lévigée	10,00
Carbonate magnésique	5,00
Oxyde manganique	2,50
Oxyde ferrique	10,00
Alumine, précipité de l'alun	15,00
Phosphate calcique	15,60
Humate potassique	3,41
— sodique	2,22
— ammonique	10,29
— calcique	3,07
— magnésique	1,97
— aluminique	4,64
— ferrique	3,32
Humine, insoluble dans l'eau	50,00
	1000,00

On arrosait les plantes avec de l'eau distillée, exempte d'ammoniaque, et on les garantissait des influences étrangères en les recouvrant.

Dans le sable elles ont germé et poussé, mais elles sont restées chétives, quelques-unes ont fleuri, d'autres n'ont fleuri qu'imparfaitement, mais

(1) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen. Mémoire couronné à Gœttingue, par A. F. Wiegmann et L. Polstorff.

elles n'ont pas porté de fruits, pas mêmes celles qui, selon M. *Boussingault*, peuvent porter fruit dans un terrain privé de matières nitrogénées.

Dans le terrain mélangé elles ont cru richement, elles ont fleuri et porté un fruit mûr et propre à être semé.

On calcina ensuite un poids de graines égal à celui qui avait été semé, et l'on détermina la composition des cendres. Quand les plantes eurent atteint la fin de leur période de végétation, on les dépouilla de ce qui pouvait rester attaché aux racines, on les sécha, on les réduisit en cendres, on pesa les cendres et on les analysa. Ces analyses ont été faites par M. *Polstorff* et paraissent assez soignées.

Les résultats principaux sont que, la cendre des plantes qui avaient cru dans le sable, pesait en général deux fois plus que la cendre de la graine employée et quelquefois davantage, tandis que celles qui avaient cru dans le mélange contenaient 4 à 5 grammes et au delà de matières inorganiques de plus qu'un poids de graines égal à celui qui avait été semé.

La partie organique des dernières surpassait de deux fois et demie celle des premières, et les plantes de tabac qui avaient cru dans le mélange, contenaient jusqu'à cinq fois plus de matière organique, que celles du sable.

Pour se rendre compte de l'origine d'une proportion de cendre deux fois plus considérable dans les plantes qui avaient cru dans le sable, ils soumirent le sable à une analyse, après l'avoir bien lavé à l'aide de l'ébullition; il contenait :

Acide silicique. . . .	97,900
Potasse.	0,320
Chaux.	0,484
Magnésie.	0,009
Alumine	0,876
Oxyde ferrique. . . .	0,315
	99,904

Ils ont exposé ce même sable pendant un mois dans de l'eau dans laquelle ils faisaient passer continuellement de l'acide carbonique, la dissolution qui en est résultée a été évaporée à siccité et le résidu a été analysé. Cette dernière opération a prouvé que la liqueur avait extrait de la silice, de la potasse, de la chaux et de la magnésie; l'on conçoit donc facilement, qu'ici le sable, ainsi que dans la terre ordinaire les grains de sable feldspathique de la masse inorganique, pourvoient les plantes d'alcalis et d'oxydes terreux.

M. *Wiegmann* a prouvé d'une manière évidente l'inexactitude de l'opinion qui admet que ces éléments se forment de toutes pièces dans les végétaux, par l'expérience suivante : il sema du cresson dans une masse de fil de platine très-mince, et coupé en très-petits morceaux, contenue dans un creuset de platine, et il l'arrosa avec de l'eau distillée. Le cresson crut parfaitement bien, mais la cendre des plantes avait exactement le même poids qu'un poids de graines égal à celui qui avait été semé.

La conséquence de tout ceci est que ces matières inorganiques sont nécessaires à l'organisation des plantes, et qu'à défaut de ces matières elles périssent, bien qu'il soit possible que la totalité ou une partie de ces matières qui se trouvent dans les cendres ne soit pas indispensable pour le développement des plantes; et il est probable, en outre, que la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'alumine et l'oxyde ferrique se remplacent et se substituent les uns aux autres, comme dans les minéraux, quand le terrain contient plus de l'un que de l'autre.

Ces belles expériences qui sont à la fois très-instructives, l'auraient été encore bien davantage, si l'on eût fait un essai de plus dans le but de comparer les résultats précédents avec celui qu'on aurait obtenu, en ne mélangeant une partie du sable qu'avec de l'humine et de l'humate ammonique, car l'on voit évidemment que les plantes dépérissaient dans le sable pur, principalement parce qu'elles n'avaient pour toute nourriture que de l'air et de l'eau ; cette circonstance tend à rendre moins rigoureuse la conséquence qu'on a déduite des expériences précédentes.

Humus dans les plantes vivantes. — M. *Hermann* (1) croit pouvoir résoudre la question de savoir si les plantes vivantes absorbent de l'humus, qui leur sert de nourriture, en se fondant sur la découverte qu'il prétend avoir faite, que les extraits d'apothèmes officinaux se composent d'acide humique, d'acide crénique, d'acide apocrénique, d'extrait d'humus, etc., etc., et il demande d'où les plantes pourraient tirer ces matières, si elles ne les prenaient pas dans la terre. On peut répondre à cela, 1° que tous les apothèmes bruns, quelle que soit l'analogie qu'ils peuvent avoir avec les éléments de l'humus, ne sont pas de l'humus ni ne partagent la même composition, et 2° qu'on ne les trouve pas dans la plante même, ni dans la matière que l'eau en extrait, mais qu'ils sont des produits de métamorphoses de la plante morte, tout comme l'humus que renferme la terre. Cette observation ne peut par conséquent servir en aucune façon de réponse à la question de savoir, si l'humine sert de nourriture aux plantes vivantes.

Phénomènes chimico-organiques en général. — J'ai mentionné dans le Rapport précédent les comparaisons qu'a faites M. *Kopp*,

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII. 53.

entre les combinaisons des acides avec les trois corps, l'eau, l'oxyde éthylique et l'oxyde méthylique, qui jouent le rôle de bases, relativement aux volumes spécifiques, aux pesanteurs spécifiques et aux points d'ébullition de ces mêmes combinaisons, au moyen desquelles on peut calculer les unes quand les autres sont connues. Il a publié (1) depuis lors un plus grand nombre de comparaisons de ce genre, dont les résultats ne coïncident pas complétement avec la loi physique, mais s'en rapprochent assez pour qu'on soit en droit d'espérer qu'ils confirmeront pleinement la loi physique, quand tous les nombres, sur lesquels reposent ces comparaisons, auront atteint le degré d'exactitude dont ils sont susceptibles. Il est évident que quand une loi de ce genre est vraie pour quelques cas, elle doit aussi être vraie d'une manière générale ; en effet il l'a appliquée et avec assez de succès, aux combinaisons qui résultent de la substitution d'équivalents d'hydrogène par le même nombre d'équivalents de chlore, dans des combinaisons formées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Quant à la foule d'exemples qu'il cite à cet égard, je dois renvoyer à l'original.

OPINIONS SUR LA MANIÈRE DONT SE COMBINENT LES ÉLÉMENTS. — M. *Graham* (2) a publié ses idées sur la manière dont les éléments fondamentaux se combinent entre eux et a étudié plus particulièrement sous ce point de vue les composés organiques. Il suppose que dans chaque substance simple et solide, dans un métal, par exemple, les atomes sont combinés d'après certains types qui correspondent à des types selon lesquels les éléments simples se combinent pour former des corps composés; de telle manière que quand un métal se combine avec un autre corps simple, les atomes de ce dernier se substituent à certains atomes du métal d'après le type propre à ce métal. Cette opération est une véritable double décomposition, d'après l'expression de M. *Graham*. M. *Graham*, pour être conséquent, doit donc envisager la cohésion, ou la force qui retient les atomes de même nature, comme une force identique avec la force de combinaison, l'affinité, qui unit les atomes d'éléments différents.

Les opinions de M. *Graham* éliminent complétement toute idée de radicaux composés; il a communiqué, en conséquence, son idée sur les compositions organiques, qu'il représente par une annotation particulière, dans laquelle il place le symbole du corps ou des corps électro-positifs, sous une ligne au dessus de laquelle il place les corps électro-négatifs ; ainsi il écrit :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 79 et 269.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., IV, 177.

$\frac{O}{H^2}$ Eau.

$\frac{H^{10}\,O}{C^4}$ Oxyde éthylique.

$\frac{Cl\,N^2}{Hg\,H^4\,Hg}$ Amidure de chlorure mercureux.

$\frac{H^6\,Cl\,Cl}{C^4\,H^2}$ Chloride élaylique.

$\frac{H^8\,Cl^2}{C^4}$ Chloride paraélaylique (Rapport 1840, p. 286).

$\frac{H^4\,Cl^2\,H^2\,O}{C^4}$ Acichloride acétylique, etc., etc.

Il en est de cette manière de considérer et d'exprimer les compositions des combinaisons comme de la tenue des livres; il existe des méthodes simples qui offrent au premier coup d'œil les résultats d'une manière claire et compréhensible pour tout le monde, mais chacun peut avoir pour la tenue des livres une méthode particulière, qui peut être compliquée et si embrouillée qu'on a beaucoup de peine à s'en rendre compte.

M. *Schiel* (1) a fait observer qu'il existe un certain rapport entre les radicaux, qui donne lieu à des éthers; de telle façon que si l'on représente $C^2\,H^4$ par R on obtient la série suivante :

Méthyle $= R\,\bar{H}$
Éthyle. . $= R^2\,\bar{H}$
Amyle. . $= R^5\,\bar{H}$
Cétyle. . $= R^{24}\,\bar{H}$

Le point d'ébullition augmente de 18° pour chaque multiple de R qui y est contenu. Cette circonstance dépend par conséquent de la loi physique signalée par M. *Kopp*, et dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 282.

CLASSIFICATION CHIMIQUE DES CORPS ORGANIQUES. — M. *Gerhardt* (2) a publié une recherche sur la classification des substances organiques, qui, toutefois, n'est autre chose que des considérations théoriques sur les métamorphoses des substances organiques, pour lesquelles je renvoie au mémoire original où l'on trouvera les détails. Cet auteur a adopté une méthode très-commode pour faire des théories, dont le prin-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 107.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII, 439.

cipal avantage consiste à déclarer comme erronés tous les faits connus qui ne s'accordent pas avec la théorie qu'il avance; il termine son mémoire par l'énumération des erreurs nouvellement découvertes dans nos opinions, erreurs dont la preuve infaillible est qu'elles ne s'accordent pas avec sa théorie, qui n'admet pas de nombres d'atomes impairs dans les formules. Il déclare ainsi que :

Le poids atomique du carbone est inexact, il est = 150, et en conséquence le poids atomique de l'acide carbonique est deux fois plus élevé que celui qui a été admis jusqu'ici.

Le poids atomique de l'eau est faux : il est = 225 et non 112,5.

Le poids atomique de l'oxygène est faux, relativement à celui de l'eau. Il est = 200.

Les poids atomiques du sélénium et du soufre sont inexacts pour la même raison. Ils sont deux fois plus élevés qu'on ne l'avait admis.

Il faut doubler un grand nombre de poids atomiques des métaux.

La théorie électro-chimique ne s'accorde pas avec les équivalents chimiques, et la théorie des types de M.* DUMAS *est actuellement la seule admissible.

ACIDES ORGANIQUES, ACIDE ACÉTIQUE. — M. *Deville* (1) a déterminé l'indice de réfraction de l'acide acétique.

Pour $\dot{H}\bar{A}$ (pes. sp. = 1,063) il est = 1,3733

$\dot{H}^3\bar{A}$ = 1,3781

Quand on ajoute de l'eau de manière que la pesanteur spécique soit

1,0728 il est = 1,3712

1,062 = 1,3670

L'indice de réfraction est par conséquent le plus grand pour l'acide qui a la plus grande densité et il décroît dans un rapport plus rapide quand on diminue la densité en ajoutant de l'eau, qu'en ajoutant $\dot{H}\bar{A}$.

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — M. *Melsens* (2) a signalé qu'on peut reconvertir l'acide chloracétique (acichloride oxalique) en acide acétique, en remplaçant le chlore par le même nombre d'équivalents d'hydrogène. Dans ce but on agite l'acide avec un amalgame de potassium, contenant $\frac{2}{3}$ p. 100 de potassium. Si l'acide est en excès, il ne se dégage point d'hydrogène, mais le mélange s'échauffe fortement. Si, au contraire, c'est le potassium qui est en excès, il se dégage de l'hydrogène quand l'acide est décomposé, et l'on obtient une dissolution de potasse, de chlorure potassique et d'acétate potassique, dont on peut extraire l'acétate potassique en saturant la liqueur par de l'acide carbonique, évaporant à siccité

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 142.
(2) Journ. für pr. Chem.. XXVI, 57.

et reprenant par de l'alcool anhydre. M. *Melsens* a combiné l'acide, de l'acétate reproduit, avec de l'oxyde argentique, et a constaté en effet la production d'acide acétique. Cette opération ne réussit pas avec le potassium seul, ni avec l'alliage d'antimoine et de potassium ni avec le zinc. On n'a pas essayé l'action de l'amalgame de zinc.

ACIDE SULFACÉTIQUE. — Dans le Rapport 1841, p. 97, j'ai mentionné un acide sulfurique copulé avec les éléments de l'acide acétique, découvert par M. *Melsens*. Ce chimiste (1) vient de faire connaître la manière dont on se procure cet acide : ces expériences ont été faites dans le laboratoire de M. *Dumas* et à son instigation.

On fait simplement absorber des vapeurs d'acide sulfurique anhydre à de l'acide acétique cristallisable. La réaction est tranquille et ne donne lieu qu'à un faible dégagement de gaz. On étend ensuite l'acide avec de l'eau, on le sature par du carbonate barytique ou plombique; l'acide sulfurique libre et en excès, qui a été absorbé, se précipite avec la base, et la dissolution du sel saturé peut s'obtenir à l'état cristallisé.

M. *Melsens* a trouvé le sel barytique composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	8,56	2	8,731
Hydrogène	0,84	2	0,724
Soufre.	12,22	1	11,694
Oxygène. . . .	22,76	4	23,242
Baryte.	55,62	1	55,608

L'analyse du sel plombique a aussi conduit à la même formule pour l'acide, de sorte que ce dernier est un acide copulé composé de $C^2H^2O+\dddot{S}$, dans lequel la copule a la même composition que l'oxyde formylique. Le sel barytique contient 3 at. d'eau de cristallisation sur 2 at. de sel, mais le sel plombique n'en renferme que 1 at. M. *Dumas* représente la composition de cet acide par la formule $C^4 H^4 O^3 \ddot{S} + \dddot{S}$, dans lequel 1 équivalent d'eau est remplacé par 1 at. d'acide sulfureux.

ACIDE TARTRIQUE. — M. *Dumas* (2) nous a encore fait connaître une nouvelle idée sur la constitution de l'acide tartrique. Auparavant il l'envisageait comme un hydracide, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport 1838, p. 254, éd. s.; maintenant cet acide est de l'*acide oxal-acétique*, c'est-à-dire qu'il est formé, à l'état anhydre, de 2 at. d'acide oxalique, copulés avec 1 at. d'acide acétique, desquels se sont séparés 1 at. d'oxygène, de l'acide oxalique, et 2 at. d'hydrogène, de l'acide acétique, de manière à former $C^4 H^4 O^3 + C^4 O^5$.

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 392.
(2) Ibid., 353.



Pour arriver à ce résultat, il commence par des considérations générales.

L'oxygène, selon lui, diminue la volatilité des corps, et ils sont d'autant moins volatils qu'ils renferment plus d'oxygène. Les substances végétales volatiles ne renferment jamais plus de 5, au plus 7 at. d'oxygène; une plus grande proportion d'oxygène détruit la volatilité.

Il expose ensuite succinctement mes opinions relativement au nombre d'atomes d'oxygène contenus dans un seul atome d'un oxyde (1); il trouve qu'elles ne sont motivées par aucun fait, bien qu'il ne les conteste pas; et, après avoir ainsi établi quelle est mon opinion, il développe la sienne, qui consiste à admettre l'existence de semblables oxydes, mais qu'il en existe aussi d'autres qui contiennent plus d'oxygène et que le développement de leur composition offrira les premières bases d'une nouvelle chimie et de nouvelles lois. Or ce développement, que M. *Dumas*, en 1842, met en son nom en opposition à mes opinions, renferme exactement les mêmes idées que j'ai avancées dans le Rapport 1839 (p. 334, dans une note. Éd. s.), sur la composition la plus probable des oxydes qui contiennent plus de 7 at. d'oxygène et que, dans le même Rapport, p. 502, j'ai considérées comme pouvant être applicables à la composition de la phlorizine. Depuis lors, j'ai développé dans tous mes ouvrages la même idée sur la combinaison de deux oxydes, analogue aux combinaisons que forme l'acide sulfurique avec des corps organiques composés qui sont des acides que nous avons appelés *acides copulés*, en 1841, sur la proposition de M. *Gerhardt*. Cette idée entre actuellement dans la pensée de M. *Dumas*, et il appelle ces acides des *acides conjugués*. Je n'ai point rapporté tout cela pour m'attribuer une priorité relativement à cette idée, qui a pu naître simultanément chez plusieurs chimistes, en vertu des progrès de la science, et qui saute aux yeux de chacun; mais pour donner un exemple de la manière dont se conduit M. *Dumas* avec ceux qu'il considère comme ses antagonistes à l'égard d'une opinion scientifique, et qu'il vainc d'une manière apparente aux yeux des personnes qui sont moins au courant de la science.

Revenons cependant à l'acide tartrique L'acide tartrique cristallisé est $C^4 H^4 O^3 + C^4 O^5 + 4\dot{H}$. Quand on neutralise l'acide par une base, par la potasse, par exemple, 2 at. d'eau sont échangés contre 2 at. de base et 2 at. d'eau restent dans la combinaison sous forme d'eau, de telle façon que la formule empirique de 1 at. de sel est $2\dot{K} + C^8 H^8 O^{10}$ et la formule rationnelle $2\dot{K} + C^8 H^4 O^8 + 2\dot{H}$, c'est-à-dire la formule qui exprimait ordinairement tout simplement 2 at. de tartrate potassique neutre. Ce n'est que lorsque l'un des deux atomes de base, qui sont com-

(1) K. Vet. Akad. Handl., 1838, p. 93.

binés avec l'acide, est de l'oxyde antimonique; que ces 2 at. d'eau peuvent être éloignés, et qu'on peut obtenir un sel anhydre. M. *Dumas* attribue cette circonstance à ce que l'oxyde antimonique, bien qu'il soit une base plus faible, renferme 3 at. d'oxygène, et qu'il présente, conjointement avec l'atome de potasse, 4 at. d'oxygène dans la base, d'où il résulte qu'il peut chasser les 4 at. d'eau; si, au contraire, l'on essaie de combiner l'acide avec 4 at. de potasse, il se détruit par la dessiccation, sous l'influence des propriétés basiques puissantes de la potasse, et les 2 at. d'eau se décomposent et reproduisent l'acide oxalique et l'acide acétique qui se combinent avec la potasse.

Ce n'est au fond que cette dernière circonstance, qu'il a signalée, qui a quelque importance dans toute cette théorie, quoiqu'elle ne soit pas une preuve décisive de sa nouvelle idée. Si cette opinion était exacte il faudrait que la même chose arrivât dans les combinaisons où $\overset{...}{\overline{\text{Sb}}}$ est remplacé par $\overset{...}{\overline{\text{Fe}}}$, $\overset{...}{\overline{\text{Cr}}}$, $\overset{...}{\overline{\text{Al}}}$, mais il n'en est point ainsi, l'acide tartrique ne perd point l'eau que suppose la théorie de M. *Dumas*. Quand, au contraire, l'acide est entièrement saturé par des bases telles que la potasse, la soude, la chaux, l'oxyde plombique, on ne peut concevoir d'autre raison pour expliquer la présence de l'eau, qui n'est pas déplacée, que celle qu'elle n'existe pas en réalité, et que l'hydrogène et l'oxygène, qui devraient la former par leur réunion, constituent des éléments propres à l'acide qui les retient jusqu'à ce que l'on détruise la force qui réunit tous les éléments. M. *Dumas* a aussi examiné, entre autres combinaisons, les combinaisons méthyliques et éthyliques de l'acide tartrique, et il n'a point été étonné de retrouver dans ces deux combinaisons et même dans les sels potassiques, cette même eau qui, du reste, ne fait point partie des combinaisons éthyliques et méthyliques. Cette propriété qui a été observée à l'égard des sels doubles de l'oxyde antimonique, est donc, sans aucun doute, une particularité du tartrate antimonique; et le tartrate antimonique seul, qui n'est pas combiné à un autre tartrate, éprouve la même décomposition à 190°, d'après mes expériences (1).

Quant à l'acide que j'ai préparé, à l'occasion de ces expériences, au moyen du tartrate antimonico-potassique, qui n'est pas de l'acide tartrique et qui paraît être un produit de métamorphose de ce dernier, M. *Dumas* n'a pas cru nécessaire d'y faire attention, parce qu'il ne s'accordait pas avec sa théorie. Peut-être me suis-je arrêté trop long temps à un développement théorique qui n'acquerra probablement jamais une approbation plus générale, et je vais maintenant rendre compte des faits contenus dans le mémoire.

MM. *Dumas* et *Piria* citent un grand nombre d'analyses nouvelles de

(1) K. Vet. Akad. Handl., 1838, p. 106.

tartrates, qui, sans contredit, étaient inutiles pour la plupart, parce qu'on en connaissait la composition.

TARTRATES. — Le *sel potassique* neutre contient 3,8 p. 100 ou 1 at. d'eau sur 2 at. de sel. On le considérait généralement comme étant anhydre. L'eau en est chassée au-dessous de 180°.

Le *sel sodique* renferme 15,5 p. 100 ou 2 at. d'eau. Le sel acide en renferme 9,5 p. 100 = 3 atomes.

Le *sel ammonique* contient 1 at d'eau de cristallisation. Le sel acide en renferme aussi 1 at. qui y remplace le second atome de base.

Le *sel de seignette* contient 23 p. 100 ou 7 at. d'eau. Auparavant on en avait indiqué 30 p. 100 ou 10 at.; ce sel a été analysé en outre simultanément par M. *Mitscherlich* (1) et par M. *Schaffgotsch* (2), qui y ont trouvé tous deux 8 at. d'eau. Il y a ici deux résultats contre un. M. *Dumas* a pourtant obtenu, au moyen de l'analyse par combustion, des résultats qui coïncident et qui sont 17,1 de carbone, 4,3 d'hydrogène et 23 p. 100 d'eau par la dessiccation. Lequel des deux a raison? M. *Schaffgotsch* a signalé que le sel de seignette ne perd à 100° que 18,87 p. 100 d'eau, ce qui correspond à 6 atomes.

Le *sel ammonico-potassique* contient 1 at. d'eau de cristallisation.

L'oxyde ammonique s'échappe à une douce chaleur sous forme d'eau et d'ammoniaque et il reste du tartrate potassique acide. M *Mitscherlich* (à l'endroit indiqué) prétend que ce sel double renferme 8 at. d'eau, et M. *Dumas*, que ce sel, chauffé à 140°, perd 1 at. d'ammoniaque = 12,4 p. 100.

Le *sel cuivrique* contient 3 at. d'eau de cristallisation.

TARTRATES DOUBLES AVEC L'OXYDE ANTIMONIQUE. — Les *sels doubles* avec l'oxyde antimonique et la potasse, la soude et l'ammoniaque renferment, d'après les expériences réitérées de MM. *Dumas* et *Piria*, seulement 1 at. d'eau, qui persiste à 100°. On admettait auparavant 2 at. d'eau.

Le *sel double avec la baryte* paraît renfermer 5 at. d'eau sur 2 at. de sel; à 100° il en perd 8,2 p. 100 ou 4 at. Il subit une demi-métamorphose dans cette opération, de telle façon qu'il ne perd que 1 at. d'eau de plus quand on le chauffe de nouveau jusqu'à ce que la métamorphose soit complète.

Les *sels argentique et plombique* sont anhydres.

M. *Buchner* jeune (3) a examiné quelques sels doubles de l'acide tartrique.

Le *tartrate antimonico-ammonique* fournit de beaux cristaux bien

(1) Pogg. Ann., LVII, 484.
(2) Ibid., 445.
(3) Buchner's Repert., Z. R., XXVIII, 320.



définis, dont M. *Kobell* (1) a donné la description ; selon lui, ils sont parfaitement isomorphes avec les cristaux du sel double, avec la potasse, et en conséquence ils doivent avoir la même composition.

Le sel ne commence à cristalliser que lorsque la dissolution a acquis la consistance d'une gelée. Quand il y a quelques cristaux de formés et qu'on les retire de la dissolution, une partie du sel se précipite à l'état pulvérulent et la dissolution redevient fluide. Exposé à l'air, il devient opaque comme de la porcelaine ; et à 100° il perd 5,41 p. 100 d'eau. A une température supérieure, il perd de l'ammoniaque. Une analyse exacte de ce sel a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Acide tartrique. . . .	40,34	2	40,27
Oxyde antimonique. . .	46,60	1	46,36
Oxyde ammonique. . .	7,65	1	7,92
Eau.	5,41	2	5,45

Cette analyse diffère de celle de MM. *Dumas* et *Piria* par 1 at. d'eau, de sorte que les uns ou les autres ont commis une erreur. Si ce sont ces derniers qui ont commis l'erreur, le sel potassique est aussi entaché d'erreur. Maintenant que je viens de citer les résultats de plusieurs chimistes, qui diffèrent de M. *Dumas* et de M. *Piria*, il serait convenable qu'on soumît ce sujet à un nouvel examen, pour qu'on arrivât à connaître ceux auxquels on doit accorder le plus de confiance.

Le *sel sodique* est une masse saline confuse.

Le *sel lithique* forme une gelée transparente, qui dépose à la longue des cristaux prismatiques.

Les tartrates doubles avec l'oxyde ammonique, l'oxyde chromique, l'oxyde ferrique et l'alumine sont amorphes.

BITARTRATE POTASSIQUE ET ACIDE ARSENIQUE. — M. *Pelouze* (2) a produit une combinaison inattendue d'acide arsenique et de bitartrate potassique, dans laquelle l'acide arsenique remplace l'oxyde antimonique dans les sels doubles mentionnés ci-dessus. On dissout 1 p. d'acide arsenique dans 5 à 6 p. d'eau et l'on ajoute un peu moins d'un poids atomique de bitartrate potassique, puis l'on porte le mélange à l'ébullition. La combinaison en question se précipite par le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline. Il vaut encore mieux ajouter de l'alcool qui précipite le sel, laver ce dernier avec de l'alcool et le faire sécher à l'air libre. Il forme également à cet état une poudre qui est le plus souvent cristalline et très soluble dans l'eau ; elle se décompose toutefois dans cette dernière et ne tarde pas à déposer du bitartrate potassique.

(1) Gel. Anz. der K. bayerschen Akad. der Wissenschaften, 1842, n° 165 et 166.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., VI, 63.



Quand le sel contient un excès d'acide arsenique, cette décomposition n'a pas lieu. Il est composé de $\dot{K}\,\overline{T} + \overset{\therefore}{As}\,\overline{T} + 5\,\dot{H}$, à 100° il perd ces 5 at. d'eau ; mais il ne perd plus d'eau à une température supérieure, jusqu'à ce qu'il se décompose complétement : il ne présente donc pas la métamorphose des sels d'oxyde antimonique.

TARTRATE ARGENTIQUE AVEC L'AMMONIAQUE ET LE CHLORE. — M. *Erdmann* (1) a trouvé que lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec sur du tartrate argentique chauffé à 70°, ils se décomposent mutuellement avec une grande énergie, on obtient un sublimé de carbonate ammonique et la masse noircit. L'eau extrait du tartrate ammonique du résidu et laisse une poudre noire, composée de 92,5 d'argent et de 7,5 de charbon. Ces nombres ne correspondent pas à un rapport déterminé et le résidu pourrait contenir un mélange d'oxyde argenteux et de $Ag\,C^2$.

Le tartrate argentique absorbe le chlore gazeux sec à la température ordinaire, s'échauffe fortement et donne lieu à des produits empyreumatiques. (Il est à regretter qu'on n'ait pas répété cette expérience en faisant arriver un courant de chlore très-lent et dans un vase placé dans un mélange froid.) — Quand, au contraire, on opère dans l'eau, il se forme du chlorure argentique, de l'acide carbonique et il reste de l'acide tartrique non altéré.

UVATES. — M. *Fresenius* (2) a fait une recherche détaillée sur les uvates.

Le *sel potassique* cristallise, par une évaporation lente, en grands cristaux durs, transparents, à quatre pans, mais qui ne sont pas bien définis ; ils ne s'altèrent pas à l'air, à 100° ils s'effleurissent et perdent toute l'eau qu'ils contiennent, c'est à-dire 15,68 p. 100 ou 2 atomes. Il supporte à cet état une température de 200° sans s'altérer. Une partie de ce sel se dissout à 25° dans 0,97 p. d'eau, dans l'alcool il est à peu près insoluble. Le *sel acide* cristallise d'une dissolution saturée par l'ébullition, en petites tables quadrangulaires, pourvu que le refroidissement s'opère lentement ; dans le cas contraire, il se dépose sous forme d'une poudre cristalline. Il se dissout à 100° dans 14,5 p. d'eau ; à 25°, il exige 159 p. d'eau, et à 19°, 180 p. ; il est insoluble dans l'alcool. Il ne contient que l'atome d'eau qui fait fonction de base.

Le *sel sodique* cristallise aisément en prismes rhomboïdaux à quatre pans, transparents et anhydres. Il exige 2,65 p. d'eau à 25° pour se dissoudre. L'alcool ne le dissout pas. Le *sel acide* cristallise d'une dissolution saturée et bouillante en petits cristaux transparents, dont les surfaces verticales sont striées et les autres brillantes. Ils renferment 5 at. d'eau ou 14,12 p. 100 ; à 100°, ils perdent 9,41 p. 100 d'eau et ne con-

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 504.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., xli, 1.

servent que l'atome d'eau qui joue le rôle de base. Il se dissout dans 11,5 p. d'eau à 19°, et est insoluble dans l'alcool.

M. *Fresenius* n'a pas pu obtenir le sel double avec la potasse ; mais M. *Mitscherlich* (1) indique que lorsqu'on emploie un excès de sel potassique il se forme un sel double, qui contient un atome de chacune des deux bases, mais qui ne possède pas la même forme cristalline que le sel de seignette.

Le *sel ammonique* cristallise en prismes réguliers à 4 pans, mais la majeure partie de la dissolution forme des efflorescences, il perd de l'ammoniaque à l'air ; il est bien soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et est anhydre. Le *sel acide* se précipite en poudre cristalline, mais une dissolution saturée et bouillante le dépose en petites aiguilles ou en paillettes à 4 côtés inaltérables à 100°. Il se dissout dans 100 p. d'eau à 20°. Ce sel ne contient que l'atome d'eau qui fait fonction de base. Il forme avec le sel sodique un sel double qu'on obtient en saturant le sel acide avec de l'ammoniaque caustique et évaporant la dissolution dans un dessiccateur sur de la chaux vive. Il produit de grandes tables quadrangulaires dures, incolores et transparentes, qui s'effleurissent à l'air et perdent de l'eau et de l'ammoniaque. Ce sel contient un atome des deux bases. M. *Mitscherlich* a observé qu'on peut obtenir ce sel combiné avec 8 at. d'eau, et que dans cet état il est isomorphe avec le sel de seignette et avec le tartrate ammonico-sodique.

Il paraît qu'il ne donne pas lieu à un sel double avec la potasse.

Le *sel barytique* se dépose peu à peu quand on mélange de l'acétate barytique avec de l'acide uvique et forme une masse composée de petites aiguilles brillantes. Elles contiennent 5 at. d'eau sur 2 at. de sel, ainsi que le tartrate d'après M. *Dumas*. Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'acide acétique ; il exige 2000 p. d'eau froide pour se dissoudre. Quand on précipite le sel par l'ébullition, il produit une poudre faiblement cristalline et anhydre. Il se dissout en plus grande proportion dans l'acide uvique que dans l'eau, le sel qui se dépose de cette dissolution est neutre. Il ne forme pas de sels doubles avec la potasse ni avec la soude.

Le *sel strontique* est une poudre blanche cristalline et brillante qui est presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, dans l'acide uvique et dans l'acide acétique. Il contient 25,66 p. 100 d'eau ou 4 at. et ne donne pas lieu à des sels doubles avec la potasse ni avec la soude.

Le *sel calcique* se précipite en poudre blanche et brillante, ou sous forme d'aiguilles déliées, d'une dissolution très-étendue. Il renferme 24,5 p. 100 d'eau de cristallisation ou 4 at. Il ne produit pas de sel acide ni de sels doubles avec la potasse ou la soude.

(1) Pogg. Ann., LV, 484.

Le *sel magnésique* s'obtient quand on dissout du carbonate magnésique dans une dissolution bouillante d'acide uvique qu'on laisse refroidir lentement, il cristallise en petits prismes rhomboïdaux droits et réguliers. Il se dépose à l'état pulvérulent par un refroidissement subit ou par une évaporation prolongée. Dans l'air sec il s'effleurit; à 100° il perd 27,24 p. 100 d'eau de cristallisation ou 4 at., mais il contient en outre un cinquième atome d'eau qu'il ne perd qu'à 200°, sans que le sel éprouve d'autre altération, La quantité totale d'eau qu'il renferme est 34,23 p. 100. Il se dissout dans 120 p. d'eau à 19° et dans une moins grande quantité d'eau bouillante. Insoluble dans l'alcool dans une dissolution d'acide uvique il se dissout facilement, mais l'évaporation reproduit le sel neutre et des cristaux séparés d'acide libre. Quand on sature les sels acides à base alcaline par du carbonate magnésique, on n'obtient, par le refroidissement, que le sel magnésique; mais si l'on continue à évaporer la dissolution, les sels restent combinés et il se forme finalement un sirop qui se prend en masse amorphe par le refroidissement: ce composé est le sel double, dont l'eau, avec le concours de l'ébullition, ne peut extraire qu'une très-faible portion d'uvate alcalin.

Le *sel manganeux* se dépose par l'évaporation d'une dissolution d'acide uvique mélangée avec de l'acétate manganeux en petits cristaux jaune-blanchâtre inaltérables à l'air et à 100°, peu solubles dans l'eau froide et un peu plus solubles dans l'eau bouillante. Ils contiennent 8,1 p. 100 = 1 at. d'eau.

Le *sel ferreux* s'obtient par double décomposition; il forme un précipité d'un blanc pur qui se colore peu à peu, sous l'influence de l'air, en jaune, vert et enfin en brun. Il est peu soluble dans l'eau, bien soluble dans les acides et les alcalis, et même dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque. Les acides ne le précipitent pas de la dissolution alcaline ni les alcalis de la dissolution dans les acides.

Le *sel ferrique* se prépare en dissolvant de l'hydrate ferrique dans l'acide uvique et filtrant pour séparer le sel basique qui se forme en même temps. Par l'évaporation, il se réduit en une masse brune amorphe qui se laisse pulvériser facilement et qui se dissout aisément dans l'eau. La dissolution est brune et n'est pas précipitée par les alcalis. Avec le sel potassique il produit un sel double qui, par l'évaporation, fournit une masse brun-noirâtre, grenue, cristalline et déliquescente. Pendant la préparation de ce sel il se forme simultanément avec lui un sel basique qui se dépose sous forme d'une poudre jaune-clair et pesante. Il se dissout facilement dans l'acide uvique et dans la potasse, et donne une dissolution brun-verdâtre qui dépose un précipité brun-verdâtre quand on le chauffe.

Le *sel cobaltique* s'obtient comme le sel manganeux et se dépose en forme de croûtes cristallines d'un rouge pâle. Elles sont peu solubles

dans l'eau froide et dans l'eau bouillante quand on n'ajoute pas de l'acide uvique. La potasse caustique les dissout et prend une belle couleur violette ; l'ébullition n'altère pas cette dissolution, mais quand on ajoute de l'eau il se dépose un précipité bleu-sale, et la liqueur se décolore complétement.

Le *sel niccolique* préparé de la même manière cristallise en faisceaux d'aiguilles vertes à quatre côtés, qui s'effleurissent lentement à l'air et rapidement à 100°. L'eau les dissout à peine si l'on n'ajoute pas de l'acide uvique. Dans la potasse caustique elles se dissolvent avec une couleur verte. Elles contiennent 30,2 p. 100 ou 5 at. d'eau.

Ces deux sels se comportent avec les uvates alcalins comme l'uvate magnésique.

Le *sel zincique* est un précipité blanc, gélatineux et visqueux, qui ne sèche que difficilement.

Le *sel plombique*, qui se dépose d'une dissolution acide, forme de petites aiguilles cristallines. Quand on le prépare en versant de l'acide uvique dans de l'acétate plombique, il se précipite à l'état d'une poudre cristalline. Il est soluble dans la potasse et dans l'ammmoniaque.

Le *sel cuivrique* se prépare de la même manière que le sel manganeux ; il cristallise en petites aiguilles quadrangulaires bleu-clair et peu solubles dans l'eau. Il contient 14,5 p. 100 ou 2 at. d'eau. Il produit, avec la potasse, un sel double soluble, dont la dissolution est bleue et qui dépose le sel, par l'évaporation, en croûtes bleues qui sont très-peu solubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, propriété qu'elles partagent avec le sel potassico-magnésique.

Le *sel mercureux* se précipite sous forme d'une poudre blanche pesante, qui devient rapidement d'un gris brun sous l'influence du soleil.

Le *sel chromique*, obtenu en dissolvant de l'hydrate chromique dans l'acide uvique forme une dissolution acide et violette qui fournit par l'évaporation une masse violette, cristalline, soluble dans l'eau. L'alcool précipite de sa dissolution un sel basique violet qui noircit par la dessiccation, et qui ne se redissout pas dans l'eau si l'on ne rajoute pas de l'acide uvique. Il forme avec la potasse un sel double, bien soluble, qui donne par l'évaporation une masse amorphe vert-violacé presque noire, très-soluble dans l'eau. La dissolution devient verte quand on ajoute de la potasse et est entièrement précipitée par l'addition d'hydrate calcique.

M. *Fresenius* a observé en outre que l'acide uvique produit avec la potasse et l'acide borique, avec la soude et l'acide borique, des combinaisons qui sont parfaitement semblables aux combinaisons correspondantes d'acide tartrique ; le biuvate potassique et le borax produisent aussi une combinaison analogue à celle de l'acide tartrique. D'un autre côté il a trouvé que le biuvate ammonique et l'acide arsénieux ne don-

nent pas lieu à une combinaison en proportions définies, analogue à celle de l'acide tartrique correspondante.

ACIDE CITRIQUE. — M. *Dumas* (1), dans son mémoire sur l'acide tartrique, a aussi exposé une nouvelle théorie sur la constitution de l'acide citrique. Cet acide se compose, selon lui, de trois acides qui saturent chacun 1 at. de base et qui forment ensemble 1 at. d'un acide tribasique. Ces trois acides sont :

Acide oxalique. . . .	C^2		O^3
Acide acétique. . . .	C^4	H^6	O^3
Acide oxal-acétique.	C^4	H^4	O^3
	C^2		O^2
		$12C + 10H + 11O$	

Cette manière de représenter la métamorphose qu'éprouvent les citrates à 200°, qui est pour ainsi dire palpable, est celle que j'ai signalée (2) il y a quelques années ; mais M. *Dumas* n'a point tenu compte de cette circonstance.

ACIDE SUCCINIQUE. — Dans les deux derniers Rapports il a été question de la transformation de l'acide stéarique et de l'acide margarique en acide succinique sous l'influence de l'acide nitrique. M. *Ronalds* (3) a montré que ce même acide se forme aussi par la réaction de l'acide nitrique concentré sur la cire blanche. La réaction est très-forte au premier instant, mais il faut plusieurs jours et le concours de la chaleur pour l'achever. La cire se convertit d'abord en une huile qui surnage à la surface de l'acide et qui ne se fige pas par le refroidissement, mais qui se détruit et se dissout peu à peu quand on rajoute de l'acide nitrique à mesure qu'elle se détruit. On continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxyde nitreux ; alors tout est dissous, et si l'on concentre la liqueur l'acide succinique cristallise en grande abondance. On égoutte l'eau-mère acide qui contient encore de l'acide succinique dissous, et l'on soumet les cristaux à des cristallisations réitérées, d'abord dans l'acide nitrique, puis dans l'eau.

Le spermaceti donne lieu au même acide, ainsi qu'on le verra plus bas à l'occasion des métamorphoses de cette substance.

MANIÈRE DE DISTINGUER L'ACIDE BENZOÏQUE DE L'ACIDE CINNAMIQUE. — Il est généralement très-difficile de distinguer l'acide benzoïque de l'acide cinnamique sans en faire l'analyse élémentaire. MM. *Erdmann*

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 360.

(2) K. Vet. Akad. Handl., 1838, p. 98 et les suivantes, et Rapp. 1839, p. 338 ; Édit. S.

(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 356.

et *Marchand* (1) indiquent la manière suivante, qui est très-simple. On mélange l'acide en question avec une dissolution d'acide chromique préparé par la méthode de M. *Fritzche* (ou même avec un mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique), et on le soumet à la distillation. L'acide cinnamique produit de l'essence d'amandes amères qui passe avec l'eau, tandis que l'acide benzoïque n'en fournit pas trace.

Acide valérique. — M. *Louis-Lucien Bonaparte* (2) prépare l'acide valérique au moyen de la racine de valériane de la manière suivante. On pile 80 livres de la racine coupée en petits morceaux, et on les distille avec 400 litres d'eau de pluie (l'eau qu'on emploie ne doit pas renfermer de carbonate terreux), jusqu'à ce qu'on ait obtenu un produit pesant 300 livres, ou bien tant que le produit qui distille renferme de l'acide libre. L'huile qui passe avec l'eau ne contient qu'une très-faible quantité d'acide, ce dernier est presque en entier dissous dans l'eau. On sépare l'huile et on l'agite avec du lait de chaux, qui en extrait l'acide. On emploie ensuite ce lait de chaux pour saturer l'eau qui a passé à la distillation ; l'on rajoute de l'hydrate calcique jusqu'à ce qu'elle soit complétement saturée, on filtre et l'on évapore. Pendant l'évaporation il se dépose du carbonate calcique qui se forme aux dépens de l'air avec l'excès de chaux ; on le sépare soigneusement, et quand la dissolution est assez concentrée pour former une pellicule, on la verse dans un flacon, on ajoute un petit excès d'acide nitrique exempt d'acide nitreux, on bouche le flacon et on le secoue fortement. L'acide valérique se sépare sous forme d'une huile qui surnage sur la dissolution du sel calcique, qui retiendrait en dissolution du valérate calcique acide si l'on n'ajoutait pas un excès d'acide nitrique. On distille l'acide à une douce chaleur dans une cornue tubulée, où l'on introduit un thermomètre, et l'on change de récipient quand le point d'ébullition devient constant ; dès lors ce qui passe à la distillation est de l'acide valérique pur. D'après M. *Bonaparte*, l'acide bout à 176° et ne se solidifie pas à — 15°, ainsi que l'a indiqué M. *Dumas* à l'égard de l'acide artificiel (Rapport 1841, p. 114). Il a observé que les dissolutions aqueuses des valérates auxquelles on ajoute de l'acide valérique ou un acide plus fort en quantité inférieure à celle qu'il faudrait pour saturer la base, donnent lieu, quand on agite, à un sel acide qui se sépare sous forme d'une huile.

Il a donné la description de quelques valérates.

Le *sel barytique* que M. *Trommsdorff* a obtenu en prismes inaltérables à l'air n'a pu être obtenu à l'état cristallisé par M. *Bonaparte*. La dissolution prenait par l'évaporation une consistance sirupeuse qui se réduisait ensuite en une masse analogue à de la gelée, conformément aux

(1) Journ. für pr. Chem., xxvi, 497.
(2) Journ. de Chim. méd., viii, 676.

données de M. *Dumas*. Soumis à la distillation sèche, il laisse du carbonate barytique et produit une huile volatile qui peut être de la valérone.

Le *sel cadmique* se forme lentement quand on dissout l'oxyde cadmique dans une dissolution de l'acide dans l'eau. Par l'évaporation il cristallise en écailles qui ressemblent à celles de l'acide borique et qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel uranique* fournit par la dessiccation un vernis transparent. Quand on en expose la dissolution aqueuse aux rayons du soleil, il se réduit à l'état de sel uraneux, et, si l'acide est en grand excès, on obtient un corps oléagineux violacé qui est le bivalérate uraneux, et qui se réunit au fond du vase tandis que des bulles de gaz se dégagent.

Le *sel argentique* est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout bien dans l'eau bouillante, et surtout quand on ajoute un peu d'acide valérique ; il cristallise par le refroidissement en écailles analogues à celles de l'acide borique, et qui noircissent avec une surprenante facilité sous l'influence d'une lumière même très-faible.

Dans le Rapport précédent, p. 231, j'ai mentionné la découverte de M. *Gerhardt*, que l'indigo donne lieu à de l'acide valérique quand on le fond avec de l'hydrate potassique. M. *Winkler* (1), qui a fait quelques expériences sur ce sujet, a trouvé que l'acide qui se forme dans cette opération possède une grande analogie avec l'acide valérique quant à l'odeur, mais qu'il en diffère par ses propriétés. Il a observé que le lycopodium traité de la même manière par l'hydrate potassique produit exactement le même acide, qu'on peut isoler en distillant un mélange de la dissolution du sel potassique avec de l'acide sulfurique. Les acides qu'il a produits de cette manière avec le lycopodium et avec l'indigo ont tous deux une odeur qui a beaucoup d'analogie avec celle de l'acide valérique, mais ils ont en outre une odeur accessoire que l'acide valérique ne présente pas. Il a comparé des valérates barytique et argentique obtenus au moyen de l'acide véritable avec ceux formés par ces deux acides ; ils étaient identiques, bien que l'acide de ces derniers ne soit pas de l'acide valérique. Le valérate barytique a une saveur douceâtre bien prononcée et l'odeur de l'acide ; le nitrate argentique le précipite immédiatement. Les sels barytiques des deux autres acides ont une saveur salée et astringente ; le nitrate argentique n'en trouble pas les dissolutions, mais il dépose après quelques instants de l'argent métallique ; cette précipitation d'argent réduit est instantanée quand la liqueur est chaude.

Acide valérique des racines d'athamanta oreoselinum. — M. *Winkler* a trouvé au contraire que les racines d'athamanta oreoselinum renferment une matière dont les propriétés et l'extraction seront

(1) Buchner's Repert. Z. R., XXVIII, 70.

indiquées plus tard, et qui produit avec l'acide sulfurique, et surtout quand on le traite par l'hydrate potassique, comme il a été dit plus haut, une grande abondance d'acide valérique véritable.

Acide angelicique.—M. *Buchner jeune* (1) a rencontré dans la racine d'angelica archangelica un nouvel acide, qu'il a appelé *acide angélicique*, qui se rapproche par ses propriétés de l'acide valérique. On extrait la racine avec de l'alcool, on distille l'alcool jusqu'à ce que le résidu se sépare en deux couches, dont la couche supérieure est épaisse et résineuse, et dont la couche inférieure contient des matières solubles dans l'eau. La portion supérieure est le baume d'angélique, qui a été préparé il y a long-temps par MM. *Buckholz* et *Brandes;* on la sépare, on la lave, on la mélange avec une dissolution de potasse caustique, et l'on distille le mélange, qui produit une huile volatile. La lessive de potasse contient l'acide angélicique et d'autres matières qui y sont dissoutes et dont nous verrons plus bas la manière de les séparer, à l'occasion de l'angélicine. Si l'on sature l'alcali par un petit excès d'acide sulfurique et qu'on distille le mélange, on obtient l'acide avec l'eau sous forme de gouttes oléagineuses et à l'état de dissolution dans l'eau. On sature cette dernière avec du carbonate potassique; on évapore à siccité et l'on distille le résidu sur de l'acide phosphorique concentré qui fournit l'acide angélicique pur.

Cet acide est un liquide oléagineux incolore, qui cristallise à quelques degrés au-dessus de 0° en grands prismes striés, isolés ou partant d'un centre commun, et qui reprennent l'état huileux quand la température s'élève. Il a une forte odeur d'acide valérique et d'acide acétique. La saveur en est mordicante et fortement acide; il est un peu soluble dans l'eau; les sels qu'il forme avec les alcalis et les terres alcalines sont très-solubles, et produisent avec le nitrate argentique et le nitrate plombique des précipités blancs un peu solubles dans l'eau. Le sel argentique ne tarde pas à noircir et se convertit en argent métallique. Les sels cuivriques donnent un précipité bleu-pâle, soluble dans une plus grande quantité d'eau; le nitrate mercureux produit un précipité blanc qui devient gris au bout de quelques instants. Le chlorure mercurique ne donne pas de précipité. Les sels ferriques produisent un précipité rose de chair, qui ne se dissout pas par les lavages; le précipité que donne l'acide valérique dans cette circonstance a au contraire une couleur plus foncée et se redissout par les lavages.

Quand on distille la racine d'angélique avec de l'eau, on obtient une huile volatile qui contient un peu de l'acide, mais l'eau qui passe avec elle n'est pas acide. La meilleure méthode de préparer cet acide ne serait-elle pas de distiller la racine avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique? car l'acide serait séparé des bases avec lesquelles il est com-

(1) Buchner's Repert., XXVI, 203.

biné dans la racine et distillerait librement. Si, d'un autre côté, cet acide était un produit de métamorphose du baume d'angélique par la potasse caustique, il est évident qu'on ne pourrait pas l'obtenir de cette manière ; ceci reste encore à examiner.

ACIDE PARTICULIER DE RUTA GRAVEOLENS. — M. *Kümmel* (1) a analysé la tige fraîche de la rue, et a trouvé qu'elle contient un acide particulier et cristallisable, qui, dans la plante, paraît être combiné avec de la chaux et former un sel soluble dans l'eau. Pour le préparer on hache la plante au moment de la floraison, on en exprime le suc, puis on reprend le gâteau, on le pile avec une nouvelle quantité d'eau et on l'exprime de nouveau. On fait bouillir le liquide pour en séparer le dépôt qui se forme ; on filtre, on précipite par l'acétate plombique, et l'on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré, ou mieux encore par de l'acide sulfurique étendu. L'acide cristallise ensuite dans le liquide évaporé convenablement. Cet acide n'est pas volatil, il se décompose sous l'influence de la chaleur, répand l'odeur de la rue et laisse un résidu de charbon léger difficile à brûler. Quand on mélange le sel calcique de cet acide avec du chlorure ferrique, la dissolution prend une couleur vert-foncé, mais il ne se forme pas de précipité.

ACIDE KINOVIQUE. — On sait que MM. *Pelletier* et *Caventou* ont extrait du kina nova un acide particulier, qu'ils ont appelé acide kinovique, et que M. *Winkler* a extrait de la même écorce un principe amer qu'il a désigné par kinovabitter. M. *Winkler* (2) a trouvé nouvellement que ce principe amer est un corps acide, qui se combine avec les alcalis pour former des sels solubles doués d'une saveur fort amère, et avec les terres et les oxydes métalliques, avec lesquels il forme des sels peu solubles. Le sel argentique contient 78,17 d'acide et 21,85 d'oxyde argentique ; d'où il résulte que le poids de l'atome est 5195,2.

MM. *Wœhler* (3) et *Schnedermann* ont repris ce sujet et ont trouvé que le principe amer de kina nova et l'acide kinovique sont le même corps. Voici la méthode qu'ils ont employée pour le préparer : on extrait l'écorce avec du lait de chaux et l'on précipite l'acide de la dissolution filtrée par l'acide chlorhydrique. On dissout ensuite l'acide dans l'ammoniaque, on traite la dissolution par du charbon animal, pour la décolorer, on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu un acide à peu près incolore ; on le dissout ensuite dans l'alcool, on l'en reprécipite par l'eau et l'on répète aussi cette opération jusqu'à ce qu'il soit parfaitement incolore. Quand il est sec il se présente en morceaux analogues à de la gomme, qui se laissent facilement réduire en une poudre blanche, douée d'une saveur

(1) Arch. der Pharm., XXXI, 166.
(2) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 635.
(3) Gœtt. gel. Anzeigen, 25 febr. 1843, p. 305.

amère très-intense. Il est presque insoluble dans l'eau. A l'aide d'une douce chaleur il se dissout facilement dans l'alcool et en est précipité par l'eau en grands flocons blancs. Quand on chasse par l'évaporation le liquide dans lequel il est dissous, il reste sous forme d'une masse blanche fendillée, dans laquelle on ne découvre pas trace de cristallisation au moyen du microscope. Il est aussi insoluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Il ne contient en fait d'eau de cristallisation que l'atome qui fait fonction de base.

L'acide libre est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	67,78	38	67,71
Hydrogène.	8,98	60	8,79
Oxygène.	23,34	10	23,50

Le sel cuivrique renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone..	61,95	38	62,12
Hydrogène.	7,97	58	7,80
Oxygène.	19,31	9	19,40
Oxyde cuivrique. . .	10,77	1	10,68

La formule de l'acide est par conséquent $\dot{H} + C^{38} H^{58} O^{9}$, et dans le sel cuivrique l'atome d'eau de l'acide hydraté est remplacé par 1 at. d'oxyde cuivrique. Le poids atomique est 4144,33.

On obtient le sel cuivrique sous forme de précipité, quand on verse la dissolution alcoolique de l'acide dans une dissolution alcoolique d'acétate cuivrique; le précipité est bleu-clair et anhydre après avoir été séché à 100°.

Lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique d'acétate plombique avec la dissolution alcoolique de l'acide, il se forme au premier moment un précipité blanc pulvérulent, et ensuite on obtient une masse gélatineuse, qui est un sel double composé de $\dot{P}b \overline{A} + 2 (\dot{P}b + C^{38} H^{58} O^{9})$.

Les sels qu'il forme avec les alcalis et les terres alcalines sont bien solubles dans l'eau et dans l'alcool, ils ont une réaction alcaline faible, une saveur amère très-prononcée et sont amorphes. L'acide est précipité de la dissolution de ces sels par tous les acides et même par l'acide carbonique.

MM. *Pelletier* et *Caventou* qui ont considéré cet acide comme une espèce d'acide gras, ont principalement examiné le sel magnésique, qui produit à la surface, pendant l'évaporation, une pellicule d'un aspect gras; c'est cette circonstance qui les a conduits probablement à l'opinion qu'ils ont émise à cet égard, car il paraît qu'ils n'ont pas essayé d'examiner la saveur de l'acide ni celle des sels.

ACIDE QUINIQUE ; MÉTAMORPHOSE PAR LA CHALEUR. — M. *Wœhler* (1) a examiné les modifications qu'éprouve l'acide quinique quand on le distille à une douce chaleur. Le produit de la distillation est formé d'une partie solide et d'une partie liquide qui renferment de l'acide benzoïque, de l'acide spiréique, de l'acide carbolique de M. *Runge* et un corps neutre et cristallisé. Ce dernier cristallise en prismes hexagones incolores, très-solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il réduit facilement les corps qui retiennent l'oxygène avec une faible affinité, tels que les sels ferriques, le nitrate argentique, le chromate potassique. Quand on mélange la dissolution de ce corps avec du chlorure ferrique, elle prend sur-le-champ une couleur rouge noirâtre et dépose peu de temps après de magnifiques aiguilles vertes, douées de l'éclat métallique et dont l'éclat et les couleurs rappellent les ailes des cantharides. On peut obtenir des cristaux d'une ligne de long et même d'un pouce, bien qu'on opère sur de petites quantités. Ils sont presque insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans l'alcool, lui communiquent une couleur rouge et en cristallisent de nouveau en prismes verts.

Sous l'influence d'une douce chaleur ce corps se convertit en quinone (Rapp. 1839, p. 86, Éd. S.) qui sublime, et en un corps soluble dans l'eau qui forme le résidu.

Quand on mélange la dissolution du corps vert avec des matières désoxydantes, telles que l'acide sulfureux ou le chlorure stanneux, et qu'on évapore le mélange, on obtient de nouveau le corps primitif en prismes hexagones incolores.

On peut obtenir soit le corps vert, soit le corps incolore, au moyen de la quinone, en ajoutant à la dissolution de cette dernière de l'acide sulfureux ou du chlorure stanneux. Suivant la quantité de ces réactifs qu'on ajoute, il se forme l'un ou l'autre ou un mélange des deux. La préparation au moyen de la quinone est la plus avantageuse. La quinone les produit aussi quand on la traite par du sulfate ferreux cristallisé ou par un peu d'acide chlorhydrique et de zinc, mais la réaction est plus lente. La meilleure manière est de mélanger la quinone avec de l'eau dans laquelle on fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que la réduction soit achevée, et d'évaporer la liqueur pour la faire cristalliser ; on obtient ainsi les cristaux incolores, et l'acide sulfurique reste dans l'eau-mère sans les altérer. Si l'on mélange ensuite une dissolution aqueuse de ces cristaux avec une dissolution de quinone, les cristaux verts se forment instantanément. L'alloxantine se réduit aussi à l'état d'alloxane aux dépens de la quinone, qui passe elle-même à l'état du corps vert.

Qnand on fait passser un courant d'hydrogène sulfuré dans une disso-

(1) Correspondance privée.

lution de quinone, la liqueur devient d'abord rouge, puis elle se trouble, et enfin il s'en sépare un corps floconneux foncé en abondance, qui se réduit par la dessiccation en une masse légère d'un vert foncé, dont l'odeur rappelle le mercaptan, qui se dissout dans l'acool, lui communique une couleur rouge-jaunâtre foncée, et qui reste après l'évaporation de cette dissolution sous forme d'une masse amorphe brillante et d'un vert noirâtre. Ce composé renferme 19 p. 100 de soufre. La liqueur qui a déposé cet oxysulfure organique produit par l'évaporation un autre sulfure, qui est incolore, cristallisable, mais peu stable. Le chlorure ferrique produit dans la dissolution de ce dernier un précipité brun-clair, qui ressemble à de l'oxyde ferrique, qui se dissout dans l'alcool, le colore en jaune-rougeâtre, et qui peut être obtenu à l'état cristallisé, à ce qu'il paraît. Ce corps est probablement aussi un oxysulfure.

Un courant d'hydrogène telluré qui traverse une dissolution de quinone précipite du tellure et réduit la quinone à l'état du corps cristallisé et incolore.

Le rapport entre l'oxygène et le carbone ne varie pas dans ces différentes modifications que subit la quinone; elles résultent simplement d'une addition ou d'une soustraction d'hydrogène, ainsi que l'indiquent les formules suivantes :

Quinone. . . . . $= C^{15}\ H^{10}\ O^{5}$

Cristaux verts. . . . . . $= C^{15}\ H^{12}\ O^{5}$

Cristaux incolores. . . . $= C^{15}\ H^{14}\ O^{15}$

Oxysulfure vert-olive. . $= C^{15}\ H^{12}\ S^{2}\ O^{5}$ (?)

Quand on décompose la quinone par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante, il se forme un précipité pulvérulent jaune-pâle, fusible, très-soluble dans l'alcool et l'éther, et qui paraît renfermer $C^{15}\ H^{12}\ S^{3}\ O^{4}$. La liqueur contient en outre un autre produit de métamorphose qui n'a pas été examiné.

Les cristaux verts, $C^{15}\ H^{12}\ O^{5}$, sous l'influence de la chaleur, se scindent en quinone, $C^{15}\ H^{10}\ O^{5}$, et en $C^{15}\ H^{14}\ O^{5}$, qui est le corps cristallisé blanc.

La quinone se dissout dans l'acide chlorhydrique et donne une dissolution incolore qui dépose par l'évaporation des cristaux d'un corps renfermant du chlore, qui sont très-fusibles, qui subliment comme l'acide benzoïque, qui se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'odeur en est faible et la saveur douceâtre et mordicante.

Faute d'acide quinique M. *Wœhler* a été obligé de discontinuer l'étude de ces corps.

ACIDE OPIANIQUE. — MM. *Wœhler* (1) et *Liebig* ont découvert un nou-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 126.

vel acide végétal, qui est un produit de métamorphose de la narcotine, et qu'ils ont appelé *acide opianique*.

Pour le préparer on dissout de la narcotine dans de l'acide sulfurique, étendu, on ajoute de l'hyperoxyde manganique réduit en poudre très-fine et l'on porte à l'ébullition. Il y a dégagement d'acide carbonique et la dissolution devient jaune. On continue à faire bouillir tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, on filtre ensuite la liqueur bouillante, qui par le refroidissement se prend en masse composée d'aiguilles jaunes déliées. On fait égoutter ces aiguilles, on les lave une couple de fois avec de l'eau froide, on les exprime fortement, puis on les redissout dans l'eau bouillante et l'on ajoute du charbon animal pour les décolorer ; on filtre et l'on obtient les cristaux par le refroidissement.

Cet acide forme des prismes déliés, incolores, d'un aspect soyeux, mais dont la forme ne peut pas être déterminée. Il a une saveur amère et acide, il rougit le tournesol. Quand on le chauffe sans dépasser la température du point de fusion, il fond, se réduit en un liquide huileux, et cristallise en se solidifiant. Si on le chauffe davantage il se fige en masse amorphe par le refroidissement. Quand on le chauffe à l'air, il répand la même odeur aromatique que la narcotine, il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Il paraît qu'il n'est pas volatil, mais il passe cependant à la distillation, parce qu'il grimpe le long du verre. Il est très peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante le dissout en si grande proportion que la dissolution se prend en masse cristalline par le refroidissement, comme cela arrive avec l'acide benzoïque. Il est soluble dans l'alcool, il ne renferme pas de nitrogène, il chasse l'acide carbonique de ses combinaisons et forme des sels solubles avec toutes les bases. Les sels plombique et argentique cristallisent en prismes brillants et aplatis ou en feuillets.

NOUVEL ACIDE DU SUCRE. — M. *Malaguti* (1) a trouvé que quand on chauffe du sucre de fécule dans une dissolution d'acétate cuivrique à une température comprise entre 80° et 100°, de manière que l'oxyde cuivreux se précipite, il y a en même temps dégagement d'acide carbonique et formation d'un acide nouveau au moyen des éléments du sucre. Pour obtenir cet acide on mélange la liqueur avec de l'alcool et l'on précipite par l'acétate plombique ; la combinaison qui se sépare contient 1 at. de ce nouvel acide et 3 at. d'oxyde plombique. La formule de l'acide anhydre paraît être $C^8 H^6 O^9$, composition qui diffère de celle de l'acide glucique de M. *Mulder* (Rapp. 1841, p. 217).

HUILES GRASSES.— M. *Dumas* (2) a essayé de montrer que le radical du plus grand nombre des acides gras, de l'acide acétique et de l'acide

(1) L'Institut, n° 450, p. 279.

(2) Comptes-rendus, 1842, 2e sér., 935.



formique, est formé de multiples entiers de $C\ H^2$. Pour le prouver il ajoute l'atome d'eau qui fait fonction de base. Je ne citerai pas les treize exemples qu'il a développés, parce que, quand l'eau basique est remplacée par une autre base, l'acide continue d'exister; mais alors les multiples ne s'accordent plus pour aucun cas, parce que 1 équivalent d'hydrogène manque; de cette manière il prouve en apparence seulement que sa conclusion est exacte, mais la science ne se contente pas de théories illusoires.

Bases végétales : quinine et cinchonine. — M. *Gerhardt* (1) a fait une révision de la composition de quelques bases organiques salifiables.

Il a trouvé que le sel double qui se forme quand on mélange une dissolution un peu acide de chlorhydrate quinique avec du chlorure platinique est floconneux et jaune-pâle au premier moment, et qu'il devient grenu et orange quand on agite. Cette circonstance avait déjà été signalée par M. *Liebig* (Rapp. 1839, p. 359, Éd. S.), qui considérait ces deux précipités comme deux corps différents qui se mélangent par l'agitation, bien qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique ils se réduisent en un seul, qui est le précipité jaune-orange.

Ce sel double, d'après M. *Gerhardt*, renferme de l'eau combinée, qu'il ne perd pas à 100°, mais qui est chassée à 140° et qui équivaut à 2,4 p. 100 ou 2 at. Quatre analyses du sel séché à 100° lui ont fourni 26,04, 26,49, 26,29 et 26,54 de platine, et deux analyses par combustion ont donné 31,34 de carbone et 3,98 à 4,00 p. 100 d'hydrogène. M. *Gerhardt* déduit de ces résultats la formule

$$C^{40}\ H^{48}\ N^4\ O^4 + 2\ \overline{H}\ \overline{Cl} + Pt\ \overline{Cl}^2 + 2\ \dot{\overline{H}}.$$

Si l'on considère cette formule de plus près, on trouve que la quinine représentée par $C^{40}\ H^{48}\ N^4\ O^4$ (qui est la formule établie par M. *Regnault*, Rapp. 1839, p. 325, Éd. S.), sature 2 équivalents d'acide chlorhydrique; ce qui signifie qu'elle présente 2 équivalents de chlorure ammonique qui ne se combinent qu'avec 1 at. de chlorure platinique. Ce rapport n'est certainement point un rapport ordinaire et prouve, selon moi, que l'idée de M. *Liebig* sur la composition de la quinine se rapproche davantage de la vérité, d'après laquelle la quinine est $C^{20}\ H^{24}\ N^2\ O^2$, ou $C^{20}\ H^{18}\ O^2 + \overline{N}\ \overline{H}^3$. Le sel double que forme la cinchonine jette un jour décisif sur cette question; ce sel est composé de

$$C^{20}\ H^{18}\ O + \overline{N}\ \overline{H}^4\ \overline{Cl} + Pt\ \overline{Cl}^2;$$

ceci prouve que 2 at. de chlorhydrate quinique se combinent avec 1 at. de chlorure platinique, tandis que le sel cinchonique renferme un nombre égal d'atomes.

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 65.

PRÉPARATION DE LA QUININE. — M. *Calvert* (1) a attiré l'attention sur la solubilité de la quinine dans l'eau de chaux ou dans le lait de chaux, qui est le réactif dont on se sert ordinairement pour précipiter les bases de leur combinaison avec l'acide chlorhydrique étendu, avec lequel on les extrait de l'écorce de quina. Il propose, pour éviter cet inconvénient, de saturer presque complétement l'acide chlorhydrique par du carbonate sodique, de chasser l'acide carbonique, et de précipiter par la soude caustique, qui dissout à peine une trace de quinine. On retire de cette manière une plus grande quantité de quinine dont la valeur est bien plus considérable que la dépense qu'occasionne ce réactif.

La quinine se dissout en quantité notable, non-seulement dans l'eau de chaux ou dans le lait de chaux, mais aussi dans une dissolution de chlorure calcique, propriétés que la cinchonine ne partage point du tout. Il recommande, en conséquence, pour découvrir une falsification de sulfate de quinine par du sulfate cinchonique, qui se présente quelquefois, à ce qu'il paraît, de dissoudre une petite quantité de sel dans l'eau et de le mélanger avec plusieurs fois son volume d'eau de chaux. La quinine pure en est précipitée, mais elle se redissout ensuite; tandis que, s'il y a de la cinchonine, le précipité ne disparaît pas, ni même quand on rajoute une nouvelle quantité d'eau de chaux. Au lieu d'eau de chaux on peut aussi employer de l'ammoniaque caustique ou du carbonate ammonique étendus.

SELS QUINIQUES. — M. *L. L. Bonaparte* (2) a décrit quelques sels quiniques et cinchoniques.

Le *formiate quinique* fournit aisément des cristaux, qui ressemblent au sulfate et qui sont bien solubles dans l'eau.

Le *valérate quinique* s'obtient très-facilement quand on sature la dissolution alcoolique de la base par une dissolution aqueuse de l'acide et qu'on fait cristalliser par l'évaporation spontanée. Il cristallise en octaèdres à base rectangulaire, dont deux côtés sont beaucoup plus grands que les deux autres. Quand il cristallise par le refroidissement il fournit des cristaux plus confus. Il a la même odeur que l'acide valérique. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, mais il est bien soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther, dans lequel il gonfle considérablement. Lorsqu'on évapore la dissolution dans l'eau à l'aide de l'ébullition, il se sépare en gouttes huileuses brunes, qui se dissolvent ensuite très-difficilement dans l'eau. M. *Bonaparte* a fait des essais sur les propriétés médicinales de ce sel et en fait un grand éloge.

Le *lactate quinique* cristallise par l'évaporation spontanée en aiguilles plates et soyeuses qui ressemblent au sulfate, mais qui sont beaucoup plus solubles que ce dernier. On prétend que c'est celui des

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., II, 388.
(2) Journ. de Chim. méd., VIII, 605.



sels quiniques qui est le plus efficace contre les fièvres intermittentes.

Le *nitropicrate quinique*, préparé par double décomposition, se précipite sous forme d'une poudre jaune, presque insoluble dans l'eau, bien que cette dernière se colore en jaune. La saveur en est moins amère que celle des éléments qu'il renferme. Il est très-soluble dans l'alcool et en est précipité par l'eau. La dissolution alcoolique ne produit pas de cristaux par l'évaporation spontanée. Quand on le fait bouillir dans de l'eau il fond et surnage à la surface en gouttes huileuses brunes. Il n'a aucune action médicinale.

Le *sulfate ferrico-quinique* cristallise, d'après les expériences de M. *Will* (1), seulement au bout de plusieurs mois, d'une dissolution qui contient les deux sels; le sel double renferme 1 at. de chacun des sels simples. Il présente des octaèdres incolores doués d'une saveur amère très-prononcée. On n'a pas pu obtenir un sel correspondant avec l'alumine ni d'autres sels du même genre formés de ces bases inorganiques et de sulfate cinchonique ou brucique.

Sels cinchoniques. — Le *formiate cinchonique*, d'après M. *Bonaparte*, est un sel très-soluble; il ne cristallise que dans une dissolution sirupeuse, qui se prend en masse, formée d'aiguilles soyeuses.

Le *nitropicrate cinchonique* ressemble sous tous les rapports au sel quinique.

Quinoline. — M. *Gerhardt* (2) a étudié la réaction de l'hydrate potassique sur plusieurs bases végétales sous l'influence d'une température élevée, et a trouvé qu'elles donnent naissance à une base oléagineuse et volatile, qui passe à la distillation avec l'eau. Il a désigné cette base par le nom de *quinoléine*, que je crois convenable de changer contre celui de *quinoline*, parce qu'oléine est le mot par lequel on désigne ordinairement l'élaïne, et que l'*é* qu'il contient non-seulement est superflu, mais donne lieu à une confusion.

La quinoline appartient à la même classe de combinaisons ammoniques copulées que l'aniline, l'odorine, etc. La cinchonine la fournit en plus grande abondance et à l'état de pureté le plus parfait; la quinine en donne moins, et elle est moins pure; et la strychnine en produit encore moins, et elle est encore moins pure.

On la prépare de la manière suivante : on fond dans une cornue tubulée de l'hydrate potassique à un tel degré d'hydratation qu'il fonde au-dessous de 100°; on introduit ensuite de la cinchonine pulvérisée, on bouche la tubulure et l'on élève la température. La cinchonine brunit, se boursoufle un peu et dégage des vapeurs âcres qui se condensent avec l'eau dans l'allonge. L'eau diminue ensuite peu à peu,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, p. 511.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 76.

mais elle ne disparaît pas complétement. Le résidu reste à la surface de la potasse. Il ne faut pas ajouter trop de cinchonine à la fois, mieux vaut en ajouter souvent de petites portions.

L'allonge recueille une eau laiteuse au fond de laquelle se réunit une huile incolore à peine jaunâtre. Quand on emploie la quinine ou la strychnine cette huile est brune, et il faut la soumettre à une nouvelle distillation avec de l'eau. La formation de cette huile ne met point d'ammoniaque en liberté.

La quinoline a un aspect huileux et une odeur qui rappelle la fève de Saint-Ignace, qui en fait facilement découvrir la présence, même quand elle est en quantité très-minime. La saveur en est mordicante et amère. A l'état isolé elle ne se laisse pas distiller, mais elle passe avec les vapeurs d'eau. Elle est plus pesante que l'eau et s'y dissout faiblement. Quand on l'agite avec de l'eau, la partie non dissoute se mélange avec l'eau et donne lieu à une liqueur laiteuse. Elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles volatiles, et donne des dissolutions qui ont une réaction alcaline sur le tournesol. Elle se combine avec les acides et forme des sels inodores et amers; elle paraît être une base très-faible, à en juger de ce qu'elle ne précipite pas le sulfate ferrique, le sulfate cuivrique ni l'acétate plombique; elle produit au contraire un précipité blanc dans le nitrate argentique et dans les chlorures mercurique, aurique et platinique. Le chlorhydrate quinolique donne aussi des précipités avec ces sels, mais ces précipités sont des sels doubles.

La composition de cette base a été déterminée au moyen de l'analyse du sel double qu'elle forme avec le chlorure platinique. Ce sel contient :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	32,99	19	32,98
Hydrogène.	3,14	22	3,18
Nitrogène.	4,42	2	4,06
Chlore (perte). . . .	31,37	6	31,24
Platine.	28,08	1	28,54

$= C^{19} H^{14} + N H^{4} Cl + Pt Cl^{2}$.

La formule de la quinoline est par conséquent $C^{19} H^{14} + N H^{3}$, et le poids atomique est 1725,0. M. *Gerhardt* calcule inutilement 2 at. au lieu d'un seul atome, mais nous avons déjà vu, p. 184, que c'est un usage qu'il a adopté. La cinchonine donne naissance à la quinoline en perdant 1 at. de carbone, 4 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène; 1 at. d'eau est probablement décomposé pour donner lieu à l'acide carbonique qui se forme, et 6 at. d'eau s'échappent à l'état de vapeur.

Le *sulfate quinolique* donne de beaux cristaux fibreux, incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrate* et le *chlorhydrate* cristallisent en aiguilles déliées.

La quinoline produit deux sels doubles avec le *chlorure mercurique*. Quand on mélange une dissolution de chlorure mercurique avec une dissolution de chlorhydrate quinolique, on obtient un précipité blanc, qui est l'un des deux sels, et la dissolution renferme l'autre sel qui cristallise par l'évaporation de cette dernière en paillettes satinées. Le précipité ne présente pas trace de cristallisation; tous deux ont une saveur très-amère.

Le *chlorure platinique* donne aussi lieu à un sel double qui se précipite en flocons jaunes quand la dissolution est froide et pas trop étendue. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais il se dissout bien dans l'eau bouillante et s'en dépose à l'état cristallin par le refroidissement. Quand la dissolution est très-étendue, il ne se forme pas de précipité, mais elle dépose au bout de 24 heures de belles aiguilles jaunes. Ce sel a fourni dans quatre expériences 27,58, 27,69, 27,80 et 28,08 p. 100 de platine.

Lorsqu'on a de la quinoline impure, on peut utiliser ce sel pour les purifier. On sature la base avec de l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure platinique, on dissout le précipité dans l'eau bouillante, on filtre pour séparer les matières étrangères, et l'on obtient le sel double pur et cristallisé, qu'on n'a qu'à décomposer par l'hydrogène sulfuré.

STRYCHNINE. — M. *Gerhardt* (1) a aussi fait quelques expériences sur la composition de la strychnine.

L'analyse élémentaire, par la combustion, de grands prismes de strychnine très-pure, a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	75,66	44	75,86
Hydrogène. . . .	6,83	48	6,89
Nitrogène.	8,01	4	8,04
Oxygène.	9,50	4	9,21

Poids atomique = 4350,0 = $C^{44} H^{42} N^2 O^4 + N H^3$.

Cette formule diffère de celle admise par M. *Liébig* (Rapp. 1839, p. 402, Éd. S.) en ce qu'elle contient 1 équivalent d'hydrogène de plus que cette dernière.

Le sel double avec le chlorure platinique a donné à une analyse 17,35 de platine, et par la combustion :

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 72.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	47,43	44	47,50
Hydrogène. . . .	4,56	50	4,50
Nitrogène.	—	4	5,04
Oxygène.	—	4	5,77
Chlore.	—	6	19,45
Platine.	17,85	1	17,76

$= C^{44} H^{42} N^2 O^4 + N H^4 Cl + Pt Cl^2$. M. *Liebig*, dans deux analyses de ce sel double, avait obtenu 17,7 p. 100 de platine, résultat qui donne une grande probabilité d'exactitude à la formule de M. *Gerhardt*.

Quand on traite la strychnine par l'hydrate potassique, comme il a été dit à l'égard de la quinoline, elle devient rouge sous l'influence de la potasse avant que la quinoline ait commencé à se former. Si l'on interrompt l'opération à cette époque, qu'on dissolve la masse dans l'eau bouillante, et qu'on filtre pour séparer la strychnine non décomposée, on obtient une liqueur dans laquelle les acides précipitent des flocons rouge-jaunâtre insolubles dans l'eau, dans l'alcool froid et dans l'éther, et qui semblent être un acide particulier. Quand on les dissout dans l'alcool bouillant, ils se déposent de nouveau par le refroidissement. Cette dissolution devient rouge à l'air, et les flocons qui s'en déposent sont d'un rouge foncé. La quinine et la cinchonine ne donnent pas lieu à la formation de ce corps.

Lorsqu'on arrose la strychnine avec un excès d'acide nitrique et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, il prend une couleur vert-pistache et l'eau en précipite une poudre jaune de soufre. Ce corps se dissout en petite quantité dans l'eau et lui communique une couleur jaune. Quand on le chauffe au fond d'un tube à réaction, il se décompose instantanément, mais sans bruit ni production de lumière. Il contient évidemment les éléments de l'acide nitrique.

Brucine. — La brucine traitée de la même manière devient rouge-foncé et produit un corps jaune-rougeâtre qui jouit des mêmes propriétés que le précédent.

Codéine. — Nous avons vu dans ce qui précède que M. *Gerhardt* n'admet pas de nombres impairs dans les formules qui représentent la composition des corps. En conséquence il envisage la formule de cette base, $C^{35} H^{40} N^2 O^5$, que M. *Regnault* a établie, comme étant inexacte, et il a soumis la base à une nouvelle analyse, qui ne lui a fourni que 67,77 à 67,87 p. 100 de carbone et 7,59 à 7,55 p. 100 d'hydrogène, d'où il déduit la formule $C^{36} H^{46} N^2 O^5$; or, celle-ci suppose 68,1 de carbone et 7,3 d'hydrogène. En attendant, si l'on calcule les analyses de M. *Regnault* d'après le nombre 75,0 pour le poids atomique du carbone, ainsi que l'a fait M. *Gerhardt* dans toutes les analyses

précédentes, on obtient 72,93 et 73,3 p. 100 de carbone. Il faut donc qu'une troisième personne décide lequel des deux a raison. La base de l'opinion théorique de M. *Gerhardt* ne contribue pas à donner une plus grande probabilité à ses résultats. C'est assez curieux qu'il n'ait point cherché à confirmer l'exactitude de sa formule en analysant le sel double de codéine et de chlorure platinique. La codéine ne produit pas de quinoline.

PIPÉRINE. — M. *Gerhardt* a aussi analysé la pipérine et a confirmé la formule admise auparavant par M. *Regnault* et MM. *Varrentrapp* et *Will* (Rapp. précédent, p. 260). La pipérine ne produit pas de quinoline avec l'hydrate potassique, mais elle donne lieu à d'autres produits.

SOLANINE. — M. *T.-L. Winkler* (1) a comparé la solanine de pommes de terre avec celle de la tige de la douce-amère. On sait que celle des premières s'obtient quelquefois à l'état cristallisé, ce qui n'a pas lieu avec la solanine de la douce-amère. Il a trouvé que la solanine de pommes de terre est beaucoup moins soluble dans l'alcool, que cette dissolution a une saveur peu amère et que la dissolution dans l'acide chlorhydrique n'est pas précipitée par l'acide tannique, par le chlorure mercurique ni par le chlorure platinique. Il attribue cette différence d'avec celle de la douce-amère à une petite quantité d'une cire végétale qui forme une combinaison chimique avec la solanine de pommes de terre.

NICOTINE. — M. *Ortigosa* (2) a examiné la composition de la nicotine, sous la direction de M. *Liebig*. Il extrait les feuilles de tabac avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, il évapore à consistance sirupeuse, mélange le résidu avec $\frac{1}{6}$ de son volume d'une forte lessive de potasse, et distille, en rajoutant de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui passe à la distillation. Le produit de la distillation est une dissolution de nicotine et d'ammoniaque dans de l'eau, sur laquelle surnage de la nicotine en gouttes huileuses brunes. On le sature avec de l'acide sulfurique, ou mieux encore avec de l'acide oxalique; on évapore à siccité, et l'on extrait le résidu avec de l'alcool qui dissout le sel nicotique et laisse le sel ammonique insoluble. On évapore ensuite la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse, on l'introduit dans un flacon, on la mélange avec de la potasse caustique, puis on ajoute de l'éther qui dissout la nicotine. On reprend la masse plusieurs fois de suite par l'éther, et, quand celui-ci ne dissout plus rien, on sépare l'éther par la distillation. Le premier produit de la distillation est de l'éther pur, puis vient un mélange d'éther et d'eau, et enfin une huile incolore qu'on recueille séparément et qui devient jaunâtre vers la fin de l'opération. Cette

(1) Buchner's Repert., Z. R., XXVI, 384.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 114.

huile incolore est la nicotine, mais elle est souillée par de l'alcool et de l'éther, qu'on ne peut pas séparer par de nouvelles distillations sur de la potasse sans la décomposer notablement. La nicotine obtenue ainsi est incolore et oléagineuse; l'odeur en est forte et rappelle le tabac; distillée à 100°, elle laisse un résidu brun et résineux, soluble dans l'alcool. Elle produit une dissolution limpide avec la moitié de son poids d'eau, mais une plus grande quantité d'eau donne une liqueur trouble. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Pour en déterminer la composition, il l'a combinée avec de l'acide chlorhydrique, précipité la dissolution par du chlorure platinique et analysé le précipité après l'avoir bien lavé et séché. Voici le résultat en supposant C = 75,12 :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	21,012	10	20,856
Hydrogène. . . .	3,140	18	3,118
Nitrogène. . . .	4,740	2	4,914
Chlore.	36,998	6	36,867
Platine.	34,110	1	34,245

$= C^{10} H^{10} + N H^{4} Gl + Pt Gl^{2}$.

La nicotine à l'état anhydre se compose donc de :

	Atomes.	Calculé.
Carbone.	10	73,068
Hydrogène.	16	9,711
Nitrogène.	2	17,221

Poids atomique = 1028,08 = $C^{10} H^{10} + N H^{3}$. Elle appartient par conséquent à la classe des bases qui ne contiennent pas d'oxygène, c'est-à-dire à celle de l'aniline, de la quinoline, etc.

Le *sel double* qu'elle forme avec le *chlorure platinique* est un précipité jaune cristallin, un peu soluble dans l'eau; de sorte que, quand la dissolution est très-étendue, il ne forme pas de précipité, mais se dépose peu à peu en grands prismes obliques à 4 pans. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La dissolution de la nicotine produit avec le chlorure mercurique un précipité blanc, cristallin, insoluble dans l'eau et dans l'éther, et très-peu soluble dans l'alcool. Il fond à une température inférieure à 100°, devient jaune et s'altère. Cette combinaison a été analysée, la formule en est $C^{10} H^{16} N^{2} + Hg Gl$.

Cette analyse de la nicotine a été pleinement confirmée par M. *Barral* (1). Voici la méthode qu'il a suivie pour la préparer. On extrait les feuilles de tabac avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou par

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 46.

de l'acide chlorhydrique. On concentre la liqueur obtenue par l'évaporation à la moitié de son volume, et on la distille avec de l'hydrate calcique. Le produit de la distillation contient la nicotine qu'on extrait par l'éther. On sépare ensuite la plus grande partie de l'éther par la distillation, on expose le résidu pendant deux semaines à un endroit chaud et on le chauffe enfin à 140°, température à laquelle il se dégage de l'ammoniaque et quelques matières étrangères moins volatiles. On mélange la liqueur ainsi concentrée avec de l'hydrate calcique et on la soumet à la distillation, à 190°, au bain d'huile, dans un courant lent de gaz hydrogène pur. La nicotine qui passe dans cette opération est encore un peu colorée, et on l'obtient parfaitement incolore par une nouvelle distillation dans l'hydrogène. La nicotine pure, préparée de cette manière, est un liquide incolore assez fluide, dont l'odeur rappelle le tabac et dont la saveur est brûlante. Elle ne se fige pas à —10° et bout à 250° environ, mais elle subit une décomposition partielle et laisse un résidu de charbon. On éprouve quelques difficultés à obtenir les sels de la nicotine à l'état cristallisé, parce qu'ils sont en grande partie déliquescents, mais elle forme plusieurs sels doubles avec des oxydes métalliques qui cristallisent facilement. Tous ces sels sont solubles dans l'éther.

Le chlorhydrate nicotique cristallise en longs fils quand on expose la nicotine anhydre dans une atmosphère de gaz chlorhydrique. Il sublime à une température inférieure à celle du point d'ébullition de la nicotine; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther.

CONINE. — M. *Ortigosa* (1) a aussi analysé la conine. La conine qu'il a employée dans ses expériences provenait de la fabrique de M. Merk, à Darmstadt; il l'a mélangée avec des morceaux d'hydrate potassique récemment fondu, qui absorbait l'eau, et qui séparait la conine sous forme d'une couche huileuse. Elle a été analysée à l'état isolé et sous forme de sel double avec le chlorure platinique. L'analyse de ce dernier a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	28,70	16	28,944
Hydrogène. . . .	5,00	34	5,109
Nitrogène.	4,69	2	4,263
Chlore (perte). .	32,28	6	31,979
Platine.	29,33	1	29,705

$= (C^{16} H^{26} + N H^4 Cl) + Pt Cl^2$; il résulte de là que la conine anhydre se compose de :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 313.

	Atomes.	Calculé.
Carbone.	16	76,137
Hydrogène.	32	12,649
Nitrogène.	2	11,214

Poids atomique : 1378,63 = $C^{16} H^{26} + N H^3$.

Quand on examine ces nombres de plus près, on voit que l'analyse a donné 0,109 d'hydrogène de moins que le calcul; et dans les analyses de conine, à l'état isolé, qu'a faites M. *Ortigosa*, il n'a obtenu que 11,98 à 12,17 p. 100 d'hydrogène. Il a donc admis dans ses calculs un nombre trop élevé pour l'hydrogène, car on n'obtient pas ordinairement trop peu d'hydrogène dans ces sortes d'analyses. En supposant dans la formule un équivalent d'hydrogène de moins, elle prend une forme plus probable, savoir : $C^{16} H^{24} + N H^3$; le poids atomique devient 1366,15, ce qui correspond à 11,95 p. 100 d'hydrogène dans la nicotine.

Cette base appartient à la même classe que les précédentes et renferme de l'ammoniaque copulée avec un carbure d'hydrogène, mais elle ne contient pas d'oxygène.

Quand elle est anhydre elle distille sans s'altérer; à l'état hydraté elle subit une décomposition partielle et laisse un résidu résineux. Elle bout à 212°.

La conine est une base puissante qui précipite les sels stanneux, ferreux et mercureux; il paraît même qu'elle dégage l'ammoniaque de ses sels. Avec le sulfate cuivrique elle donne un précipité qui est peu soluble dans l'eau, mais qui se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. Avec le chlorure mercurique elle produit un précipité blanc, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui, au-dessous de 100°, jaunit et se décompose. La conine réduit les sels argentiques.

Le sel platinique double est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient en précipitant une dissolution alcoolique de chlorhydrate conique par du chlorure platinique. Ce sel est d'une belle couleur jaune.

Quand on mélange une petite quantité d'une dissolution de sulfate aluminique avec une dissolution aqueuse de conine, on obtient par l'évaporation de petits cristaux octaédriques, qui sont le sel double avec l'alumine.

LA SANGUINARINE EST DE LA CHÉLÉRYTHRINE.—M. *Schiel* (1) a examiné la sanguinarine (Rapp. 1829, p. 218, Éd. S.). Il la prépare de la manière suivante : il épuise avec de l'éther la racine pulvérisée de sanguinaria canadensis, et fait passer, dans la dissolution claire, un courant de gaz acide chlorhydrique qui précipite le chlorhydrate sanguina-

(1) Ann. der Chem, und Pharm., XLIII, 233.

rique. Il recueille le précipité sur un filtre, le sèche, le dissout dans l'eau, précipite la dissolution par un excès d'ammoniaque, lave et sèche le nouveau précipité, le redissout dans l'éther, et traite la dissolution par du charbon animal jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. Le gaz acide chlorhydrique précipite ensuite de la dissolution filtrée, le chlorhydrate sanguinarique, d'un rouge-écarlate magnifique. On le redissout dans l'eau, d'où l'ammoniaque précipite la sanguinarine sous forme d'une poudre blanche, légèrement rougeâtre, qui devient jaune et cohérente par la dessiccation. Cette méthode d'extraction est la même que celle qui a été employée auparavant par M. *Probst* pour se procurer la chélérythrine (Rapp. 1840, p. 184), et la base partage à un tel point toutes les propriétés de cette dernière que M. *Schiel* les considère comme identiques.

On peut aussi l'extraire avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, la précipiter de cette dissolution par l'ammoniaque et la soumettre ensuite au même traitement par l'éther et l'acide chlorhydrique.

Cette base est une poudre insipide jaune, qui provoque de violents éternuments, et qui devient rouge quand l'air ambiant renferme des vapeurs acides, même en faible quantité. Quand on la chauffe elle brûle et ne laisse pas de résidu. Elle est insoluble dans l'eau et bien soluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique a une saveur amère très-prononcée et une réaction alcaline. Les sels qu'elle forme avec les acides sont rouges, ils ont une saveur amère et sont bien solubles dans l'eau. Le chlorure platinique et l'acide tannique produisent des précipités oranges dans la dissolution de cette base. Le chlorhydrate, qui se précipite de l'éther où il est insoluble, est une poudre cristalline, qui s'agglutine par la dessiccation et qui forme une masse rouge soluble dans l'eau et dans l'alcool. M. *Schiel* a essayé d'analyser cette base, mais il a trouvé que le sel platinique double conduit à des résultats variables pour le platine, de sorte qu'il n'attribue pas grande confiance à ses analyses, qui s'accordent à la rigueur avec la formule $C^{37} H^{26} O^{8} +$ Ꞥ Ħ^{3}.

Cinchovatine. — M. *Manzini* (1) a découvert dans l'écorce du cinchona ovata ou china de Jaen une nouvelle base végétale, qu'il a appelée *cinchovatine*. On l'extrait de la même manière que la quinine et la cinchonine; elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool; la dissolution alcoolique la fournit en grands prismes, longs incolores, inodores et doués d'une saveur amère qu'on ne sent qu'au bout de quelques instants. Elle a une réaction alcaline. Elle se laisse fondre entre 180° et 190° sans perdre de son poids, mais elle brunit et se solidifie ensuite en masse amorphe. Une chaleur plus élevée la décompose sans qu'elle se volatilise. L'éther en dissout moins que l'alcool.

L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

(1) Ann. de Ch. et de Phys.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	69,77	46	69,80
Hydrogène. .	6,96	54	6,83
Nitrogène. .	7,37	4	7,16
Oxygène. . .	15,90	8	16,21

Poids atomique : 4941,58 = $C^{46} H^{48} N^{2} O^{8} + N H^{3}$.

M. *Manzini* a annoncé que ce poids atomique a été confirmé par les analyses du sel double avec le chlorure platinique, du chlorhydrate et de l'iodhydrate, mais il n'a point communiqué les détails de ces analyses.

Les sels sont solubles et cristallisent facilement, surtout par le refroidissement des dissolutions saturées par l'ébullition. La cinchovatine est soluble dans l'ammoniaque et cristallise par l'évaporation de cette dissolution. Quand on la précipite par un excès d'ammoniaque caustique et qu'on la laisse en contact avec cette dernière pendant quelques jours, elle se convertit en une masse blanche formée de cristaux nacrés.

Péréirine. — On a introduit dernièrement dans le commerce de drogueries une base végétale qui vient du Brésil et qui a reçu le nom de péréirine. M. *Blanc* à Rio-Janeiro l'a préparée le premier, à ce qu'il paraît; puis elle a été examinée successivement par M. *dos Santos*, et en Europe par M. *Goos* (1) et M. *Peretti* (2). On la retire de l'écorce d'un arbre très-commun dans le Brésil, qui semble être une espèce inconnue jusqu'à présent du genre cerbera, et que l'on appelle dans le pays pignacibo, pao pente et pao pereira; ce dernier nom a conduit à la dénomination de la base végétale.

On l'extrait de l'écorce à peu près de la même manière qu'on extrait les bases contenues dans le quina; quand on reprend le précipité par l'éther, elle se dissout, et cette dissolution éthérée la livre après l'évaporation sous forme d'une masse brun-clair qui ne présente pas trace de cristallisation. Si on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, qu'on la précipite par l'ammoniaque et qu'on lave et sèche le précipité, elle se présente comme une masse jaune-blanchâtre pulvérulente, douée d'une saveur amère, et qu'on ne peut obtenir ni à l'état incolore ni à l'état cristallisé.

Quand on la chauffe, elle fond, devient rouge de sang, répand une odeur analogue à celle de la quinine fondue, se boursoufle, et laisse un charbon poreux qui brûle facilement. Elle ne dégage pas d'eau par la fusion. L'eau n'en dissout qu'une très-faible quantité et acquiert une saveur amère. L'alcool et l'éther la dissolvent et la laissent après l'évaporation sous forme d'un vernis Elle exerce une réaction alcaline bien pro-

(1) Pharm. centr. Blatt, 1839, p. 610. Buchner's Repert., XXVI, 32.
(2) Annali medici-chirurgici di Roma, vol. I, fasc. III.

noncée sur le tournesol rougi. Elle se combine avec les acides étendus et forme des sels neutres, en général, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais qu'on ne peut pas obtenir à l'état cristallisé.

L'acide sulfurique concentré la dissout et prend une belle couleur violette qui passe peu à peu au brun. Quand on ajoute de l'eau à cette dissolution, elle devient vert-olive, et une plus grande quantité d'eau la rend d'un vert d'herbe. L'acide nitrique la dissout aussi et se colore en rouge de sang, qui passe bientôt au brun-grisâtre: mais une addition d'eau décolore cette dissolution.

Les oxalates alcalins produisent un précipité blanc-jaunâtre et pulvérulent dans les dissolutions des sels de péréine; l'acide oxalique libre, au contraire, ne produit pas de précipité. L'acide tannique donne un précipité jaune-sale soluble dans l'alcool et dans l'acide libre.

J'ai trouvé que le chlorhydrate péréirique produit avec le chlorure platinique un précipité jaune, un peu soluble dans l'eau. Quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient une dissolution jaune et acide, par la présence d'acide chlorhydrique libre, d'où l'ammoniaque précipite la péréirine jaune également colorée en jaune, comme l'était celle qui avait servi à la préparer.

On cite la péréirine comme remède fébrifuge.

Matières végétales indifférentes. — Éléments nitrogénés du règne végétal. — MM. *Dumas* et *Cahours* ont analysé l'albumine végétale, la gélatine végétale et la légumine. Le but de ces analyses était de comparer la composition de ces substances avec les éléments albumineux du règne animal, de sorte que nous en parlerons plus tard quand nous en serons à la chimie animale.

Sucre; polarisation de la lumière par le sucre. — M. *Ventzke* (1) a fait quelques expériences sur la propriété des différentes espèces de sucres de tourner le plan de polarisation d'un côté différent, pour chercher à en tirer une application pour la pratique. Il n'a publié jusqu'à présent que le commencement de ses observations, mais il en a promis la suite. Les espèces de sucres qu'il a examinées à cet égard sont les suivantes :

Le *sucre de fruit*. Il comprend sous ce nom un sucre incristallisable qui se trouve dans les fruits doux, tels que dans les raisins, où il est mélangé avec du sucre de raisin : les raisins ont une saveur d'autant plus douce qu'ils renferment plus de sucre de fruit et moins de sucre de raisin. Il constitue aussi la partie incristallisable du miel; il se forme jusqu'à un certain point par l'influence des acides sur le sucre de canne, et aussi par la fermentation de ce dernier (Rapp. 1842, p. 278).

Le *sucre de sirop* est la modification du sucre qui résulte de la fu-

(1) Journ. für pr. Chem., XXV, 65.



sion de ce dernier quand on maintient le sucre à cette température ou à quelques degrés au-dessus, jusqu'à ce que la dissolution du sirop dans l'eau ait perdu la propriété de cristalliser. Cette variété s'obtient aussi au moyen du sucre de canne quand on expose une dissolution à une ébullition prolongée; il tourne peu à peu le plan de polarisation de plus en plus vers la gauche, et arrive à 0° : à cette époque la métamorphose est accomplie et ne peut être mise en évidence par aucune autre expérience chimique.

Le *sucre de lait.*

Le *sucre de raisin*, qui est le sucre ordinaire cristallisant en grains dans le miel, dans le jus de raisin et dans l'urine diabétique, et que les acides engendrent par leur réaction sur l'amidon, etc., etc.

Dans le tableau qui suit, l'on a désigné par 0° la position qu'ont les prismes dans l'instrument de polarisation de M. *Biot*, quand ils ne laissent point passer de lumière. Lorsqu'on leur imprime ensuite un mouvement de rotation, et qu'on observe la succession des couleurs, on voit si le corps qui laisse passer la lumière, polarise à gauche ou à droite. si l'on a une dissolution de deux corps différents, qui polarisent en sens contraire et avec la même intensité, de manière que le résultat soit 0°, on pourra cependant distinguer ce cas, parce qu'alors la lumière passe à 0° à travers la dissolution. On ne peut donc pas être induit en erreur à cet égard. Voici le résultat des observations de M. *Ventzke* :

SUBSTANCES dans LA DISSOLUTION.	PESANTEUR spécifique.	SUBSTANCE dissoute sur 100 parties.	POLARISATION en degrés partant de 0°.	
			A gauche.	A droite.
Sucre de fruit, de raisin. .	1,1056	»	55,5	»
— de miel. . .	1,1056	»	56	»
Sucre de canne traité par les acides.	1,1056	»	55,5	»
Sucre de canne, traité par le ferment.	1,1056	»	56	»
Sucre de sirop.	1,105	»	0	0
Sucre de raisin de toutes espèces.	1,095	25	»	46
Sucre de raisin combiné avec Na Gl.	1,117	25	»	41
Sucre de lait.	1,102	25	»	45
Sucre de canne.	1,1056	25	»	56
Sucre de dextrine.	1,1056	»	»	92
Dextrine.	1,011	5,36	»	19
Dextrine, en calculant 25 p. 100 dans la dissolution.	»	»	»	140

Les substances suivantes ne produisent pas trace de polarisation circulaire :

Le sucre de manne, la glycyrrhizine, la glycérine, le sucre de gélatine, la gomme arabique, la gomme obtenue par la fermentation, l'amidon en dissolution dans l'eau ou dans la potasse, le caramel, l'acide glucique, le glucate calcique, l'acide apoglucique, l'apoglucate calcique, l'alcool, l'acide acétique, le sel marin.

Il termine par l'observation assez juste que toutes les espèces de sucres peuvent se convertir à la fin en sucre de raisin, mais que ce dernier ne peut être converti en aucune autre espèce de sucre.

M. *Soubeiran* (1) a fait des expériences analogues aux précédentes. Il a examiné les modifications qu'éprouve le sucre de canne sous l'influence d'une ébullition prolongée et au contact de l'air, et il a aussi trouvé que la rotation au bout de plusieurs jours passait de la droite à 0°, et qu'il y avait production d'acide formique, d'acide acétique et d'humine, exactement comme cela a lieu par une petite addition d'acide.

Quand on opère à l'abri du contact de l'air, sous une couche d'huile, par exemple, dans un ballon, et qu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution de sucre chauffée par un bain de chlorure sodique en ébullition, la dissolution passe de la droite à 0°, se colore; puis elle continue à se colorer de plus en plus, et passe assez rapidement à gauche jusqu'à une certaine limite, d'où elle revient à 0° et repasse de quelques degrés à droite. A cette époque elle est fortement colorée et dépose une matière brune, mais elle a encore une saveur douce. Il est à regretter que l'auteur n'ait fait aucune expérience chimique pour voir ce que contenait la dissolution après avoir ramené, pour la seconde fois, le plan de polarisation à gauche. Le sucre de raisin, soumis au même traitement, n'éprouve qu'une faible altération. Une addition d'alcali dans la dissolution de sucre de canne préserve ce dernier de cette modification, de sorte qu'on peut maintenir les saccharates à une température élevée sans qu'ils perdent leur pouvoir de rotation.

Il a aussi examiné les combinaisons que forme le sucre avec quelques bases.

Saccharate barytique. Dans le Rapport 1839, p. 424, Éd. S., j'ai cité une analyse de cette combinaison d'après laquelle elle est composée de $\dot{Ba}\,C^6\,H^{10}\,O^5 + \dot{\bar{H}}\,C^6\,H^{10}\,O^5$. J'ai aussi mentionné dans le Rapport 1840, p. 190, des expériences de MM. *Liebig* et *Stein* qui avaient pour but de prouver que l'analyse de M. *Péligot* l'avait conduit à un résultat inexact, parce que l'acide carbonique était resté avec la baryte, et que le sel est réellement composé de $\dot{Ba} + 2\,C^6\,H^{10}\,O^5$. M. *Péligot* a fait

(1) Journ. de Ch. et de Pharm., I, 89 et 469.

une réclamation (1) à cet égard et a déclaré que, bien qu'il eût pu commettre une erreur de ce genre, ce qu'il n'admet pas néanmoins dans ce cas-ci, la quantité de baryte que renferme ce composé, et qu'on peut déterminer avec une grande exactitude, prouve que l'erreur n'est pas de son côté, mais du côté des chimistes allemands, et que cela devient évident maintenant que le véritable poids atomique du carbone est connu, tandis qu'il ne l'était pas lorsqu'il a calculé sa formule, par la comparaison des résultats auxquels conduisent les deux formules.

	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	12	29,120	12	30,218
Hydrogène. .	22	4,455	20	4,183
Oxygène. . .	11	35,535	10	33,522
Baryte.	1	30,911	1	32,077

M. *Péligot* avait obtenu dans quatre expériences 30,8, 30,9, 31,0 et 31,0 p. 100 de baryte, M. *Stein* en avait obtenu 31,05 p. 100. Les analyses de M. *Soubeiran* l'ont conduit à des nombres qui coïncident parfaitement avec ceux de la première formule : de sorte que c'est celle-ci qui doit être la véritable formule.

Il n'a pas réussi à produire une combinaison qui contînt moins de baryte.

Saccharate calcique. Quand on sature du sucre par de l'hydrate calcique, qu'on filtre et qu'on évapore, en ayant soin de se mettre à l'abri de l'acide carbonique, on obtient une masse blanche amorphe, qui, en couche mince, se sépare du verre en forme d'écailles, comme la gomme arabique. Ce composé a une saveur désagréable ; elle est très-soluble dans l'eau, et s'en précipite sous l'influence de la chaleur ; elle est insoluble dans l'alcool anhydre, mais elle se dissout dans l'alcool faible et dans l'alcool qui contient du sucre en dissolution.

L'analyse a conduit à la formule :

$$C^{24} H^{44} O^{22} + 3 \dot{C}a = 3 \dot{C}a + 4 C^6 H^{10} O^5 + 2 \dot{\bar{H}} = 2 (\dot{C}a + C^6 H^{10} O^5) + (\dot{C}a + 2 C^6 H^{10} O^5) + 2 \dot{\bar{H}}.$$

Je rappellerai à cette occasion l'expérience de M. *Hunton* (Rapp. 1838, p. 307, Éd. S.), qui a précipité la dissolution de ce sel calcique par l'alcool et a obtenu une combinaison formée de $2 (\dot{C}a + C^6 H^{10} O^5) + 5 \dot{\bar{H}}$.

Lorsqu'on la dissout dans un peu d'eau et qu'on ajoute un poids atomique de sucre, ou bien lorsqu'on pèse 13 p. de sucre et 2 p. de chaux vive qu'on éteint, qu'on mélange l'hydrate calcique avec la dissolution

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., II, 108.

de sucre et qu'on agite pour en opérer la dissolution, on obtient la combinaison neutre, qu'on filtre et qu'on peut précipiter par l'alcool. Les propriétés de cette combinaison n'ont pas été décrites.

Elle est composée de $\dot{Ca} + 2\ C^6 H^{10} O^5 + \dot{\bar{H}}$, et partage par conséquent la même composition que la combinaison barytique. Il existe une combinaison de chaux avec une plus grande proportion de sucre, qu'on obtient en dissolvant la précédente jusqu'à saturation dans une dissolution d'un peu de sucre dans l'alcool; elle n'a du reste pas été étudiée.

Le *saccharate plombique*, à l'état cristallisé, est composé de $\dot{Pb}\ C^6 H^{10} O^5$, d'après les expériences de M. *Péligot*, Rapp. 1839, p. 425, Éd. S.; on peut aussi l'obtenir, quoique non cristallisé, en précipitant une dissolution aqueuse d'une des combinaisons calciques précédentes par de l'acétate plombique neutre; dans cet état amorphe il possède la même composition qu'à l'état cristallisé.

Saccharate sodique. On sait que lorsqu'on verse une dissolution de soude ou de potasse dans une dissolution alcoolique de sucre, on obtient un précipité, qui est une combinaison de sucre avec l'alcali, et que cette combinaison est déliquescente à l'air et très-soluble dans l'eau. M. *Soubeiran* a examiné le précipité que forme la soude, et l'a analysé après l'avoir lavé avec de l'alcool et séché dans le vide; il renfermait 35,4 p. 100 de carbone et 7,385 p. 100 de soude, résultat qui conduit à la formule $\dot{Na} + 4 C^6 H^{10} O^5 + 2\ \dot{\bar{H}}$ en supposant un petit excès de soude.

M. *Lassaigne* (1) a répété et étendu les expériences de M. *Hunton* sur les combinaisons doubles du sucre avec les alcalis et les oxydes métalliques. (Rapp. 1838, p. 307, Éd. S.)

Quand on mélange des sels métalliques avec une dissolution de sucre concentrée et qu'on ajoute ensuite un petit excès de potasse caustique, on obtient, avec la plus grande partie des sels métalliques, des combinaisons doubles qui restent en dissolution dans la liqueur et qui sont des saccharates doubles. La dissolution du sel cuivrique est bleue, mais elle ne tarde pas à précipiter de l'oxyde cuivreux. Le sel ferreux et le sel manganeux sont incolores. Le premier jaunit à l'air sans donner lieu à un précipité, parce que le sel ferrique double est aussi soluble; le dernier au contraire se trouble et précipite de l'hydrate manganique. Toutes les espèces de sucres, même le sucre de manne, se comportent de même.

La dextrine, la salicine, la glycyrrhizine et la glycérine produisent aussi des combinaisons doubles analogues. La gomme arabique, l'amidon trituré avec l'eau et filtré et la phlorizine ne produisent au contraire que des combinaisons insolubles et bleues avec l'oxyde cuivrique.

La combinaison de sucre de canne et de potasse avec l'oxyde cuivri-

(1) Journ. de Chim. méd., VIII, 413 et 820.



que se compose, d'après ses expériences, de 8,83 p. 100 de potasse, 7,73 p. 100 d'oxyde cuivrique et 83,44 p. 100 de sucre et d'eau. Comme il n'a pas déterminé la quantité de carbone qui y est renfermée, on ne peut pas calculer exactement la quantité de sucre qui s'y trouve.

GOMME ET OXYDE CUIVRIQUE. — Le précipité bleu qui se forme quand on dissout 2 p. de sulfate cuivrique et 1 p. de gomme arabique dans l'eau et qu'on ajoute un excès de potasse caustique renferme, d'après M. *Lassaigne*, 40,2 d'oxyde cuivrique et 59,8 de gomme et d'eau.

GLYCYRRHIZINE. — M. *Vogel* jeune (1) a examiné le sucre de réglisse ou la glycyrrhizine. Pour la préparer, il se procure une infusion dans l'eau bouillante de racine de réglisse hachée, et y verse goutte à goutte une dissolution d'acétate plombique basique, avec la précaution de n'en pas ajouter assez pour donner lieu à de l'acétate neutre dans la liqueur, au moyen de l'acide acétique mis en liberté. On obtient ainsi un précipité jaune-blanchâtre, formé de glycyrrhizine et d'oxyde plombique, qu'on lave bien avec de l'eau et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La dissolution de glycyrrhizine s'oppose à ce que le sulfure plombique se dépose, mais on peut le séparer facilement en portant la dissolution à l'ébullition et filtrant. On évapore la liqueur claire à siccité, et l'on redissout le résidu dans l'alcool anhydre. Il recommande de répéter plusieurs fois cette dernière opération, et probablement jusqu'à ce que le résidu se dissolve en entier dans l'alcool et produise une dissolution claire. Après l'évaporation, l'alcool laisse le sucre de réglisse sous forme d'une masse jaune-clair.

Il est entièrement amorphe; même avec un fort microscope on n'aperçoit pas trace de texture cristalline. A 200°, il fond et se réduit en une masse transparente d'un brun foncé; il se laisse allumer, brûle avec une flamme très-fuligineuse, et ne laisse pas trace de cendre après la combustion. L'eau bouillante en dissout beaucoup plus que l'eau froide. Il se dissout rapidement et en grande abondance dans l'alcool anhydre. Il a assez d'affinité pour les bases et forme des combinaisons avec elles. Quand on mélange la dissolution de ce sucre avec du chlorure barytique, il se forme un précipité blanc-jaunâtre, composé de glycyrrhizine et de baryte, qui se redissout entièrement quand on ajoute de l'acide chlorhydrique.

L'analyse élémentaire de la glycyrrhizine séchée à 100° a donné (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	61,656	16	61,584
Hydrogène. . .	7,667	24	7,673
Oxygène. . . .	30,677	6	30,743

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 1.

Poids atomique, 1951,68. Le précipité que forme l'acétate plombique neutre dans une dissolution de glycyrrhizine a été analysé, et contient 41,589 d'oxyde plombique et 58,411 p. 100 de glycyrrhizine; ce qui correspondrait à un poids atomique de 1958.

Quand on considère de plus près cette composition, on doit nécessairement se demander s'il est possible qu'un corps qui a une affinité assez énergique pour les bases pour pouvoir précipiter la baryte d'une dissolution de chlorure barytique, peut perdre à 100° toute l'eau de combinaison. Évidemment l'on répondra que non. Dès lors la formule qui exprime la composition du sucre de réglisse devient $C^{16} H^{22} O^{5} + \dot{\text{H}}$, et celle du sel plombique $\dot{\text{P}}\text{b} + C^{16} H^{22} O^{5} + \dot{\text{H}}$.

La glycyrrhizine se combine aussi, comme l'on sait, avec les acides; elle produit avec l'acide sulfurique une combinaison peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'alcool et qui n'a point de réaction acide. M. *Vogel* l'a analysée et y a trouvé 7,54 p. 100 d'acide sulfurique et 92,68 p. 100 de glycyrrhizine, résultat qui correspond à la formule $\dddot{S} + 3\, C^{16} H^{24} O^{5} + 3\, \dot{\text{H}}$. Il est probable que la combinaison primitive possède une autre composition, qu'elle se décompose peu à peu par les lavages et qu'il reste enfin une combinaison basique.

MATIÈRE DOUCE ET ACRE D'ONONIS SPINOSA. — ONONIDE. — M. *Reinsch* (1) a rencontré dans la racine d'ononis spinosa une substance qui présente assez d'analogie avec le sucre de réglisse. On la précipite de la décoction par de l'acide sulfurique étendu; mais elle se dépose très-lentement, car il faut dix à douze jours pour cette opération. Si l'on veut la filtrer avant que la liqueur se soit clarifiée, elle traverse le papier. On redissout le précipité dans l'alcool, on enlève l'acide par du carbonate potassique, on filtre et on évapore à siccité. Le résidu est le corps en question, que M. *Reinsch* appelle *ononide;* il présente des morceaux brun-jaunâtre gélatineux, qu'on redissout dans l'eau; ils laissent une petite quantité d'une matière cireuse, qu'on sépare par le filtre, et l'on évapore à siccité. Après cette opération, il est transparent, jaune-foncé, fendillé; la saveur en est amère au premier moment, puis elle devient douce comme celle du sucre de réglisse, et est très-persistante. Quand on le chauffe il se boursoufle, fond, dégage des vapeurs acides, s'allume, brûle avec une flamme fuligineuse et laisse un résidu de charbon considérable. On ne s'est pas assuré s'il renfermait de la potasse ou non. La combinaison avec l'acide sulfurique est brun-clair, gluante et se réduit par la dessiccation en une masse brun rougeâtre, transparente, cassante, dont la saveur est astringente d'abord et ensuite douce. Elle est insoluble dans l'eau bouillante. La dissolution de l'ono-

(1) Buchner's Repert. XXVI, 12.

nide dans l'eau produit des précipités avec l'acétate plombique, le nitrate mercureux, le nitrate argentique, l'acétate cuivrique et le bichromate potassique.

M. *Reinsch* se divertit de ce que, dans mon Traité de chimie, j'ai rangé la glycyrrhizine parmi les sucres, parce qu'elle a une saveur douce, et trouve qu'on pourrait tout aussi bien ranger les sels plombiques dans la même catégorie. Selon son opinion, on ne doit envisager comme sucres que les corps qui réunissent les propriétés suivantes : 1° de cristalliser; 2° d'entrer en fermentation en contact avec le ferment, et 3° de donner des combinaisons insolubles avec les acides et les bases. Ces propriétés ne se trouvent réunies ensemble dans aucun des corps qu'on a désignés jusqu'à présent par le nom de sucre.

XYLOÏDINE.—La xyloïdine (Rapp. 1834, p. 331, 1839, p. 416. Éd. S.) a été étudiée par M. *Buis Ballot* (1), sous la direction de M. *Mulder*. Il a trouvé qu'elle ne se forme pas au moyen de l'acide rouge, mais qu'il faut la préparer avec de l'acide nitrique pur aussi concentré que possible ; on verse ce dernier sur l'amidon dans un mortier et on les broie ensemble jusqu'à ce que tous les grains aient disparu et que toute la masse soit convertie en une gelée translucide. En reprenant ensuite par l'eau, la xyloïdine se sépare sous forme d'un précipité blanc à gros grains, qu'on lave jusqu'à ce qu'on ait enlevé l'acide, et qu'on fait sécher. Il ne se dégage aucun gaz ni pendant la formation de la xyloïdine, ni par la précipitation.

Ce précipité n'est point un corps unique, mais il en contient au moins deux, dont l'un est soluble dans une lessive de potasse, et dont l'autre ne s'y dissout pas et reste, après le traitement par la potasse et les lavages, sous forme d'une poudre blanche. La dissolution alcaline est brunâtre. L'acide acétique en précipite un corps blanc floconneux, qui paraît néanmoins avoir la même composition que le corps insoluble, d'après les analyses de M. *Ballot*.

Il est composé de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	36,71	15	36,901
Hydrogène . . .	5,00	24	4,904
Nitrogène. . . .	5,76	2	5,798
Oxygène. . . .	52,53	16	52,397

Il n'y a aucun doute que ce corps renferme de l'acide nitrique, d'après la manière dont il brûle. Il est donc composé de $C^{15} H^{24} O^{11} + \dddot{\overline{N}}$. Le nombre d'atomes d'oxygène semble bien indiquer qu'il y a un atome d'eau ; cependant on n'a pas pu le déterminer.

(1) Scheikundige Onderzœkingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, 3 stuck, 1842.

M. *Ballot* prétend qu'il se forme en vertu de la réaction suivante : de 10 at. d'amidon $= 10\ (C^6 H^{10} O^5)$, se séparent 2 at. de $\dot{\bar{H}}$, qui sont remplacés par $4\ \ddot{\ddot{\bar{N}}}$, d'où résultent 4 at. de xyloïdine. Bien que cette équation s'accorde avec le nombre d'atomes indiqués, elle suppose que 4 at. d'acide nitrique perdent 4 at. d'oxygène, dont M. *Ballot* ne rend pas compte.

Les recherches de M. *Pelouze* à cet égard semblent prouver que la xyloïdine se compose de 1 at. de lignine et de 1 at. d'acide nitrique; cependant il n'a point indiqué le nombre d'atomes qu'il attribue à la lignine, et il n'en a pas communiqué d'analyse. Mais quel que soit le poids atomique qu'on attribue à la lignine, $C^3 H^4 O^2$, $C^6 H^8 O^4$, $C^{12} H^{16} O^8$, cette opinion ne s'accorde pas avec l'analyse que nous venons de mentionner.

Cette question doit par conséquent faire l'objet d'une recherche plus complète.

INULINE. — M. *Crookewit* (1) a entrepris une étude de l'inuline dans le laboratoire et sous la direction de M. *Mulder*. Cette recherche a été occasionnée par les expériences de M. *Parnell*, Rapp. 1841, p. 146, qui semblent prouver qu'il existe différentes espèces d'inulines, et a éclairci les doutes à cet égard d'une manière intéressante. Les expériences de M. *Parnell* sont exactes, mais l'inuline jouit de la propriété de se combiner, sous l'influence de l'eau, avec 1 at. d'eau sur 2 at. d'inuline, et de se convertir à l'aide de la chaleur en un sucre incristallisable. Quinze heures suffisent pour convertir l'inuline complétement en sucre. Quand la transformation n'est pas complète, le reste de l'inuline reste combiné avec le sucre ou dissous dans la dissolution de sucre. L'inuline anhydre et pure se compose de $C^{12} H^{20} O^{10}$, l'inuline hydratée est $2\ (C^{12} H^{20} O^{10}) + \dot{\bar{H}}$; mais lorsqu'on prépare l'inuline au moyen de plantes différentes, il arrive, selon la méthode de préparation, qu'on obtient un mélange des deux, et si l'on analyse ce mélange on est conduit à un résultat qui ne s'accorde avec aucune de ces deux formules. L'inuline qu'on extrait des bulbes de dahlias paraît être hydratée dès l'origine et en est beaucoup plus soluble à cause de cela. La même chose a lieu quand on se sert des racines séchées de inula helenium et de leontodon taraxacum ; cependant les racines fraîches de cette dernière fournissent l'inuline anhydre ; si on la dissout ensuite plusieurs fois de suite dans l'eau bouillante et qu'on la laisse se déposer, elle se mêle de plus en plus avec de l'inuline hydratée et devient plus soluble dans le même rapport.

L'inuline s'altère beaucoup plus facilement que l'amidon. Elle réduit les sels argentiques, cuivriques et même les sels plombiques avec la plus

(1) Scheik. Onderzœkingen, etc., etc., 3 St.

grande facilité. Si l'on précipite une dissolution chaude d'inuline par un mélange d'acétate plombique et d'ammoniaque, et qu'on recueille le précipité sur un filtre, on y aperçoit au bout de quelques heures une foule de petits points gris, qui sont du plomb réduit.

L'oxyde plombique et les bases en général exercent encore une autre action sur l'inuline : ils la convertissent plus ou moins complétement en acide glucique; qui est la cause des résultats si variables qu'on obtient quand on analyse les précipités plombiques, parce qu'ils sont composés de glucate plombique mélangé avec des proportions variables de la combinaison d'inuline avec l'oxyde plombique. Lorsqu'on décompose un précipité de ce genre, en suspension dans l'eau, par de l'hydrogène sulfuré, on obtient une dissolution aqueuse qui contient très-peu d'inuline et beaucoup d'acide glucique, et ce dernier se convertit en partie en acide apoglucique par la dessiccation (Rapp. 1841, p. 218-9.).

L'inuline ne peut pas être convertie en xyloïdine.

Ivoire végétal. — Les deux cotylédons de la graine de phytelephas macrocarpa, plante de l'Amérique méridionale qui se rapproche des palmiers, forment à la maturité un corps dur et blanc, qu'on travaille dans le pays et dont on fait de très-beaux objets polis, qui ressemblent d'une manière frappante à de l'ivoire. M. *Mulder* (1) a analysé cette matière et a trouvé que sa composition peut s'exprimer par la formule $C^{24} H^{42} O^{11}$, ou bien $2 (C^{12} H^{20} O^{10}) + \dot{H}$.

Huiles grasses. — Falsification des huiles grasses. — M. *Heidenreich* (2) a signalé quelques méthodes pour examiner les huiles grasses dans le commerce et pour découvrir si elles sont falsifiées par des huiles moins chères. Ces essais, que M. *Penot* (3) a confirmés et approuvés, consistent :

1° A chauffer une petite quantité de l'huile sur un verre de montre, ou dans une petite capsule de porcelaine; l'huile répand une odeur différente de l'huile pure, et l'on reconnaît le plus souvent l'odeur de l'huile de lin ou de l'huile de baleine, etc., etc.;

2° A verser dix à vingt gouttes de l'huile sur un verre de montre, à laisser tomber au milieu de l'huile une goutte d'acide sulfurique concentré et à observer pendant une quinzaine de minutes les changements de couleur qui s'étendent dans l'huile, et pour lesquelles il a fait un tableau qui comprend les réactions des huiles ordinaires;

3° A agiter l'huile avec l'acide et à observer le changement de couleur qui en résulte;

4° A déterminer la pesanteur spécifique de l'huile à une température

(1) Correspondance privée.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 429.
(3) Ibid., p. 436.

donnée, ce qui indique la présence d'une huile plus ou moins légère. Quant aux autres détails je dois renvoyer aux mémoires originaux.

Blanchiment des huiles. — M. *Payen* (1) a décrit une méthode en usage en Angleterre pour blanchir l'huile de palmier et qu'on peut appliquer à toutes les huiles qui ne rancissent pas trop facilement. Elle consiste à étendre une couche mince d'huile sur de l'eau contenue dans des vases plats et maintenue à 100° au moyen de tubes qui partent d'une chaudière à vapeur et à exposer l'huile en même temps à l'action de l'air et des rayons solaires L'huile blanchit ainsi au bout de dix à quinze heures.

Huile de madia sativa. — M. *Riegel* (2) a communiqué une recherche chimique sur l'huile de la graine de madia sativa.

Cette huile est jaune et épaisse, elle a une odeur particulière et une saveur onctueuse. La pesanteur spécifique de l'huile brute est 0,935 à 15°, celle de l'huile purifiée est 0,9286. Elle absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et devient siccative. Au bout de cinq mois elle avait absorbé 150 vol. de gaz oxygène et s'était épaissie. Exposée à l'air, en couche épaisse, elle devient visqueuse comme l'huile de lin, au bout de quelques mois. Elle ne se fige qu'à — 22,5° (d'après M. *Winkler* entre — 10° et — 12°). Elle se dissout dans 30 p. d'alcool froid et dans 6 p. d'alcool bouillant; l'éther la dissout très-facilement.

Cette huile brûle bien dans les lampes sans engorger la mèche. Quand on la mélange avec 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique, elle produit un précipité vert, comme l'huile de navette, et on peut la purifier de cette manière; cependant on ne peut pas convenablement en enlever l'acide au moyen de la craie (ce qui vaudrait le mieux dans ce cas, et d'une manière générale, serait d'agiter l'huile claire avec une dissolution de sel de seignette, préparé en saturant une dissolution de carbonate sodique par du tartre; ce sel s'empare de l'acide sulfurique sans que les acides gras mis en liberté puissent se combiner à une base qui occasionnerait des cendres par la combustion de l'huile). M. *Riegel* prétend qu'on peut la purifier très-bien au moyen de 1 p. de chlorate potassique et 2 p. d'acide chlorhydrique sur 500 p. d'huile.

L'huile devient incolore, sans qu'il se dégage de chlore, et l'on peut séparer facilement la partie aqueuse. (Il est évident, dans ce cas, que le chlore se combine avec l'huile.)

Cette huile absorbe le gaz oxyde nitrique et brunit; exposée à l'air dans cet état elle redevient incolore et on peut l'obtenir parfaitement claire si on la lave et si on la filtre ensuite. Quand on la fait digérer avec de l'oxyde plombique elle devient peu à peu incolore et prend plus de consistance; si on la fait bouillir avec de l'oxyde plombique, elle pro-

(1) Journ. de Chim. méd., VIII, 121.
(2) Pharm. cent. Blatt., 1842, p. 332.

duit un onguent. Avec les alcalis elle donne lieu à un savon parfaitement inodore, qui ne contient point d'acide gras volatil.

ACIDES GRAS. — M. *Erdmann* (1) a soumis l'acide stéarique et l'acide margarique à une nouvelle analyse, dans le but de voir l'influence que le nouveau poids atomique du carbone pourrait avoir sur les formules chimiques rationnelles de ces acides; il n'est pas arrivé à un résultat différent. M. *Erdmann* aurait pu atteindre le même but sans se donner autant de peine, en calculant de nouveau les résultats analytiques de MM. *Redtenbacher* et *Varrentrapp*.

Je rendrai compte plus bas d'une nouvelle recherche sur l'acide margarique quand je traiterai de la graisse de beurre.

M. *Erdmann* a, en outre, fondu ces deux acides avec de l'acide phosphorique anhydre et a remarqué que la masse s'échauffe considérablement. L'acide phosphorique se combine avec de l'eau qu'il prend soit toute formée à l'acide, soit qu'il forme aux dépens des éléments de l'acide gras, et quand on fait bouillir le mélange avec de l'eau il s'en sépare une masse gélatineuse insoluble qui ne fond pas dans l'eau et qui à l'état sec est cassante et se réduit facilement en plus petits morceaux; elle fond alors entre 54° et 60°. Elle est insoluble dans l'alcool et entre en fusion au fond de l'alcool, où elle forme une masse jaune-brunâtre, qui est plus légère que l'eau et très-soluble dans l'éther. La potasse caustique, avec le concours de l'ébullition, ne la dissout ni ne l'altère.

L'analyse de ces produits a conduit aux résultats suivants :

	De l'acide stéarique.			De l'acide margarique.		
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.	Atom.	Calculé.
Carbone.	80,4	68	80,85	80,51	68	79,54
Hydrogène. . . .	12,9	130	12,85	12,70	130	12,65
Oxygène.	6,7	4	6,30	6,99	5	7,81

M. *Erdmann* n'attribue pas une grande importance à ces analyses, il est possible que l'un de ces produits soit $C^{34}H^{64}O^{2}$ et l'autre $C^{34}H^{66}O^{2}$, de telle façon qu'ils ne diffèrent l'un de l'autre que par 1 équivalent d'hydrogène.

Quand on traite ces produits par l'acide nitrique, il en résulte un nouveau corps qui est le même pour les deux. Ce dernier se forme par l'ébullition avec de l'acide nitrique de force ordinaire, il se solidifie par le refroidissement et forme une masse cireuse et cassante. Il n'a pas mentionné d'autres propriétés. D'après l'analyse il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calcul.
Carbone. . . .	77,25	68	77,30
Hydrogène. .	12,22	128	12,10
Oxygène. . .	10,53	7	10,60

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 497.

Sous l'influence de l'acide nitrique concentré ils se convertissent en un corps mou et cireux.

M. *Bromeis* (1) a trouvé que lorsqu'on fond les trois acides gras ordinaires avec de l'hyperoxyde plombique à une chaleur modérée ils se combinent avec l'excès d'oxygène de l'hyperoxyde, sans dégager d'acide carbonique ou de l'eau, et produisent un sel plombique dont l'acide renferme le même radical que l'acide employé, plus 1 at. d'oxygène. Jusqu'à présent il a opéré particulièrement sur l'acide margarique et a obtenu un acide dont la formule est $C^{34} H^{64} O^4$. Ces expériences ne sont pas encore achevées.

ACIDE LIPIQUE. — M. *Laurent* (2) a communiqué quelques observations sur la composition qu'il a indiquée de l'acide lipique, l'un des acides qui résultent de la réaction de l'acide nitrique sur l'acide oléique.

Sa première formule $C^5 H^8 O^5 = C^5 H^6 O^4 + \dot{H}$ est inexacte, en ce sens que l'acide cristallisé contient 2 at. d'eau $= C^5 H^6 O^3 + 2 \dot{H}$; sous l'influence de la chaleur il perd 1 at. d'eau et $C^5 H^6 O^3 + \dot{H}$ sublime. La formule des sels de cet acide, d'après ses nouvelles expériences, est $\dot{R} + C^5 H^6 O^3$.

HUILE DE LAURIER ET ACIDE LAUROSTÉARIQUE. — M. *Marsson* (3) a examiné dans le laboratoire de M. *Liebig* la graisse solide des baies de laurier qui se dépose par le refroidissement d'une décoction alcoolique bouillante et filtrée de baies de laurier pilées. Il n'y a pas trouvé trace de la matière décrite par M. *Bonastre* (Rapport 1825, p. 265. Éd. S.), qui cristallise dans l'alcool et qu'il a appelée laurine. M. *Ricord-Madianna* avait du reste obtenu cette même matière en opérant sur les baies de laurus persica (Rapp. 1830, p. 224. Éd. S.)

La graisse solide qui a fait l'objet des recherches de M. *Marsson* se précipitait en forme de flocons cristallins. Pour la préparer on épuise les baies avec de l'alcool bouillant qu'on renouvelle tant qu'il dépose par le refroidissement une graisse jaune-blanchâtre, on jette celle-ci sur un filtre et on enlève l'eau-mère par des lavages avec de l'alcool froid.

Quand on soumet ensuite l'alcool à la distillation, le résidu se sépare en une liqueur aqueuse et une huile grasse et verte qui contient bien de la graisse solide, mais dont on ne peut pas mieux l'extraire que de l'huile de laurier exprimée.

On redissout la graisse jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 70.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII, 316.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 329.

qui la dépose par le refroidissement; on l'exprime et l'on répète cette opération plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle soit incolore. On la fond ensuite au bain-marie et on la filtre pour la séparer des flocons brun-jaunâtre d'une résine qui l'accompagne dans la dissolution alcoolique et qui se dépose avec la graisse par le refroidissement. Si la fusion ne suffit pas pour séparer cette résine entièrement, il faut avoir recours à de nouvelles cristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'on réussisse à l'éloigner.

Cette graisse, telle qu'elle se dépose dans l'alcool, forme une poudre cristalline légère et d'un blanc éclatant, composé de très-petites aiguilles soyeuses groupées en étoiles. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout en abondance dans l'alcool concentré et bouillant, et se dépose presque en entier par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'éther et s'en dépose par l'évaporation à l'état cristallisé comme dans l'alcool. Elle fond entre 44° et 45° et se solidifie, par le refroidissement, en masse claire amorphe et analogue à la stéarine. Par la saponification elle se convertit en un nouvel acide gras et en glycérine qui se sépare. M. *Marsson* l'a appelée *laurostéarine*.

L'analyse élémentaire de cette graisse a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	74,07	27	74,20
Hydrogène. . .	11,55	50	11,50
Oxygène. . . .	14,38	4	14,30

$= C^{27} H^{50} O^{4}$.

Acide laurostéarique. — On obtient cet acide quand on saponifie la laurostéarine par la potasse: on sépare le savon par du chlorure sodique, on le redissout dans l'eau et on le décompose à l'aide de la chaleur par de l'acide tartrique; l'acide laurostéarique vient surnager à la surface et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Pour l'obtenir pur on n'a plus qu'à le fondre à plusieurs reprises avec de l'eau, avec laquelle on l'agite pour le débarrasser de l'eau-mère qu'il entraîne, et on le fait cristalliser. Le point de fusion en est situé entre 42° et 43°. Il se dissout aisément dans l'alcool concentré, mais il ne cristallise pas de cette dissolution, ni par le refroidissement ni par l'évaporation. Il se dissout également bien dans l'éther et ne s'en dépose pas à l'état cristallin. Les dissolutions de cet acide rougissent le papier de tournesol.

L'analyse élémentaire de l'acide laurostéarique et du sel argentique a fourni :

	Acide libre.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.	Atom.	Calculé.
Carbone.	72,18	24	72,24	47,34	24	47,17
Hydrogène. . . .	11,98	48	11,88	7,58	46	7,45
Oxygène.	15,84	4	15,88	7,85	5	7,79
Oxyde argentique.	—	—	—	57,25	1	57,61

Il résulte de là que la formule de l'acide libre est $\dot{H} + C^{24} H^{46} O^{4}$, et que dans le sel argentique $\dot{H}$ est remplacé par $\dot{A}g$.

Le sel sodique ne cristallise distinctement ni dans l'eau ni dans l'alcool.

Le sel argentique est un précipité blanc très-volumineux qui ne noircit pas à la lumière du soleil quand il est bien lavé.

Si l'on compare la composition de l'acide laurostéarique avec celle de la graisse, la laurostéarine, on trouve l'équation suivante :

1 at. d'acide laurostéarique.	$= 24\,C + 46\,H + 3\,O$
1 at. de base.	$= 3\,C + 4\,H + O$
1 at. de laurostéarine. . . .	$= 27\,C + 50\,H + 4\,O$

COCCOSTÉARINE ET ACIDE COCCOSTÉARIQUE. — M. *Francis* (1) a examiné, dans le laboratoire de M. *Liebig*, la matière graisseuse contenue dans les baies de Cocculus indicus. Pour l'obtenir dégagée des matières qui l'accompagnent dans ces baies, on épuise les baies pilées par de l'alcool, on renouvelle l'alcool trois ou quatre fois, on exprime et on sèche le résidu, puis on le traite par l'éther chaud, qui dissout la graisse. Cette dernière cristallise par le refroidissement de l'éther en cristaux dentritiques doués d'un bel éclat. Pour les purifier on les dissout une couple de fois dans l'alcool bouillant, où ils sont peu solubles et dont ils se séparent par le refroidissement en forme de grains ou de flocons qui sont d'un blanc mat à l'état sec. M. *Francis* a désigné cette graisse par *stéarophanine* (de στεαρ, suif, et φαίνω, je luis, c'est-à-dire suif luisant) parce que l'acide stéarique auquel elle donne naissance, présente des cristaux qui sont doués d'un grand éclat et qu'il a appelé à cause de cela *acide stéarophanique*. Nous désignerons ces deux substances par *coccostéarine* et acide *coccostéarique*, dénominations qui en rappellent l'origine.

La coccostéarine fond entre 35° et 36° et se fige, par le refroidissement, en masse amorphe dont la surface est inégale et ondulée. Pour en éloigner complétement l'alcool, il faut la maintenir pendant fort longtemps en fusion au bain-marie. Elle ne se laisse pas réduire en poudre et a quelque analogie avec la cire. Une lessive de potasse étendue ne la saponifie que lentement, mais quand on la fond avec de l'hydrate potassique et un peu d'eau elle se convertit très facilement en savon. Soumise à la distillation sèche elle donne de l'acroléine, un acide gras solide et un liquide aqueux. D'après l'analyse elle se compose de :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 254.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	76,81	58	77,24
Hydrogène. .	12,19	72	12,04
Oxygène. . .	11,10	4	10,72

Cette analyse a donné 0,45 p. 100 de carbone de moins que le calcul, et une autre analyse n'en a donné que 76,69.

Acide coccostéarique. On le prépare au moyen de sa combinaison avec la potasse, qu'on sépare par le sel marin, qu'on redissout dans l'eau et qu'on décompose à l'aide de la chaleur par l'acide chlorhydrique; l'acide vient surnager à la surface. On le reprend ensuite par l'eau bouillante, qu'on renouvelle souvent et qui entraîne les dernières portions de l'eau-mère. Par le refroidissement l'acide se prend en masse cristalline; il cristallise de sa dissolution dans l'alcool faible et chaud en aiguilles déliées et brillantes, qu'on exprime pour en séparer l'alcool et qu'on sèche. Quand il est sec il partage à un haut degré l'éclat de la nacre de perle. Il fond à 68° et se solidifie, par le refroidissement, en aiguilles rayonnantes qui rappellent la forme de cristallisation de la wawellite; il se laisse aisément réduire en poudre, l'alcool faible et chaud le dissout en grande abondance et le dépose presque complétement par le refroidissement.

Les dissolutions de cet acide ont une réaction acide très-prononcée.

L'analyse élémententaire a fourni :

	Acide libre.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	75,84	35	76,04	54,51	30	54,94
Hydrogène. . . .	11,98	70	12,54	8,86	68	8,78
Oxygène.	12,18	4	11,75	6,76	3	6,23
Oxyde argentique	—	—	—	29,87	1	30,05

D'après ce calcul la formule de l'acide libre est $\dot{H}$ + C^{35} H^{68} O^{3} et dans le sel argentique $\dot{H}$ est remplacé par $\dot{A}g$. J'observerai encore à l'égard de cette analyse que, bien que j'aie choisi celle qui donne le résultat le plus élevé, le carbone ne s'accorde pas avec la formule, qui en exige davantage.

Quand il y a une erreur aussi constante dans toutes les combinaisons et que les analyses semblent cependant avoir été exécutées avec soin, il faut nécessairement que la formule qui exprime la composition de l'acide n'ait pas atteint le degré d'exactitude désirable. Toutefois je dois ajouter ici que M. *Francis* a aussi fait une analyse du coccostéarate éthylique, dont voici le résultat :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	77,01	39	77,11
Hydrogène. . .	12,69	78	12,51
Oxygène. . . .	10,30	4	10,38

$= C^4 H^{10} O + C^{35} H^{68} O^3$, qui s'accorde, comme on voit, d'une manière irréprochable avec les nombres calculés.

Sel sodique. Pour le préparer on dissout l'acide dans une dissolution de carbonate sodique en excès, l'acide carbonique se dégage, on évapore à siccité, on réduit le résidu en poudre fine et on le fait bouillir avec de l'alcool anhydre, qui laisse le carbonate sodique insoluble. La dissolution est parfaitement claire et se prend en gelée par le refroidissement. On fait égoutter cette dernière sur un filtre et on la sèche entre des doubles de papier à filtre; pendant cette opération elle se convertit en un tissu de longs cristaux prismatiques doués d'un éclat nacré. Une très-petite quantité d'eau réduit ce sel en une gelée ferme; une plus grande quantité d'eau le convertit en un sel acide cristallin, qui ne se dépose que très-lentement et qui trouble la dissolution.

Le *sel argentique* s'obtient quand on précipite la dissolution alcoolique du sel précédent par du nitrate argentique. Le précipité est très-volumineux, mais il se dépose facilement. Dans la liqueur il prend une couleur pourpre sous l'influence de la lumière, mais quand il est sec il ne paraît pas en être altéré. Il se dissout aisément dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on compare la composition de la graisse avec celle de l'acide on trouve un rapport semblable à celui qui lie la laurostéarine avec son acide.

$$
\begin{array}{ll}
\text{1 at. d'acide coccostéarique} & = 35\,C + 68\,H + 3\,O \\
\text{1 at. de base. . . . .} & = \;\;3\,C + \;\;4\,H + \;\;\;O \\
\hline
 & = 38\,C + 72\,H + 4\,O
\end{array}
$$

Glycérine. — Dans le Rapport précédent, p. 164, j'ai dit qu'on avait considéré la glycérine comme étant composée de $C^3 H^4 O$, composition qui se trouve confirmée actuellement par l'analyse de plusieurs graisses. Mais cette manière de l'envisager est-elle exacte ou non? Il serait convenable de s'en assurer avant de l'admettre. M. *Lecanu* a été le premier à mettre cette opinion en avant à l'occasion de l'analyse de la stéarine du suif de mouton (Rapp. 1835, p. 448, Éd. S.). L'analyse qu'a faite M. *Chevreul* de la glycérine, à l'état où elle ne perd plus de son poids dans le vide sur l'acide sulfurique, et où la pesanteur spécifique est 1,27, s'accorde d'une manière irréprochable avec la formule $C^3 H^4 O + 2\dot{H}$. Mais la glycérine a été analysée depuis lors par M. *Pelouze*, qui a préparé l'acide

sulfoglycérique et qui en a analysé le sel calcique. L'analyse de la glycérine de M. *Pelouze* s'accorde parfaitement avec la formule que M. *Chevreul* a déduite de la sienne, mais l'analyse du sulfoglycérate calcique prouve que l'acide sulfurique, dans ce composé, est combiné avec $C^6 H^{14} O^5$ et, par conséquent, que la formule de la glycérine liquide est $C^6 H^{14} O^5 + \dot{H}$. L'acide sulfoglycérique, par une réaction simple, remet la glycérine à l'état de liberté, opération dans laquelle l'acide sulfurique est remplacé par 1 at. d'eau. Or, comme jusqu'à présent on n'a jamais observé que de l'eau à l'état d'eau fasse partie de la copule d'un acide de ce genre, l'on doit en conclure que la glycérine se compose de $C^6 H^{14} O^6$ et non de $C^6 H^8 O^3 + 3 \dot{H}$. La glycérine et la base salifiable contenue dans les huiles grasses et dans les graisses, ne sont donc point des corps identiques. Cette dernière, quand on la sépare de l'acide, se combine avec les éléments de l'eau et donne lieu à un nouveau corps, la glycérine, d'une manière analogue à l'oxyde éthylique qui, dans les mêmes circonstances, produit de l'esprit-de-vin et à l'oxyde méthylique qui produit de l'esprit de bois; cette circonstance met dans une plus grande évidence l'analogie qui existe entre la composition des huiles et celle des éthers et qui a été signalée par M. *Chevreul*.

MM. *Pelouze* et *Liebig* ont fait de concert une analyse de stéarine (Rapp. 1837, p. 346. Éd. S.) au moyen de laquelle ils ont cherché à prouver que la stéarine est à une combinaison de 1 at. d'acide stéarique, 1 at. de glycérine et 2 at. d'eau. Mais, depuis lors, M. *Redtenbacher* a analysé l'acide stéarique, sous la direction de M. *Liebig*, et a obtenu pour cet acide une formule qui contient 2 at. d'oxygène de moins que la précédente, de sorte que le calcul de leur analyse de la stéarine ne donne plus lieu à l'opinion exposée ci-dessus. Les résultats variables qu'ils ont obtenus dans huit analyses qui oscillaient entre 75,342 et 77,13, semblent prouver qu'ils n'ont pas réussi à brûler le charbon en totalité, inconvénient qui se présente fréquemment quand on analyse des substances très-carbonées au moyen d'oxyde cuivrique. L'idée la plus probable qu'on peut se faire sur la composition de la stéarine, est de l'envisager comme une combinaison de 1 at. d'acide stéarique avec 2 at. de la base. En effet, si l'on compare les analyses qui ont fourni le plus de charbon et l'analyse de M. *Lecanu* avec cette manière de voir, on obtient l'équation suivante (C = 75,12) :

	L. et P.	Lecanu.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	76,322	76,684	74	77,648
Hydrogène. .	12,523	12,387	140	12,564
Oxygène. . .	11,150	10,929	7	9,788

Ou bien :

1 at. d'acide stéarique	= 68 C + 132 H + 5 O
2 at. de $C^3 H^4 O$. . .	= 6 C + 8 H + 2 O
1 at. de stéarine. . . .	= 74 C + 140 H + 7 O

Ceci suppose toutefois que 1 p. 100 de carbone ait échappé à la combustion. Si l'on remplace l'un des atomes de la base par un atome d'eau la différence que cela produit sur la composition centésimale est si insignifiante, qu'il serait difficile de déterminer laquelle de ces deux opinions est la plus exacte.

Puisque la base contenue dans les huiles grasses n'est pas de la glycérine, on comprend facilement pourquoi l'on n'a jamais pu reproduire d'huiles grasses en combinant la glycérine avec les acides gras ou avec d'autres acides. Les huiles grasses, d'après l'expérience, ne se laissent pas mieux décomposer par double décomposition avec d'autres sels, que ne le font les éthers, il faut donc renoncer pour le présent à préparer des combinaisons de cette base avec des acides autres que ceux avec lesquels elle est combinée dans les composés que nous offre la nature organique.

Pour pouvoir traiter ce sujet avec plus de facilité, il faut donner un nom particulier à la base contenue dans les huiles grasses. Je propose d'en appeler le radical $C^3 H^4$, *lipyle*, de λίπος, graisse, et la base, elle-même oxyde lipylique.

La métamorphose de l'oxyde lipylique en glycérine n'est pas parfaitement semblable à celle de l'éther en alcool, car 2 at. d'oxyde lipylique se combinent avec 3 at. d'eau pour former 1 at. de glycérine $= C^6 H^{14} O^5$ qui s'empare elle-même de 1 at. d'eau, sous forme d'eau et devient $C^6 H^{14} O^5 + \dot{H}$; mais la glycérine possède plusieurs propriétés qui la rapprochent des alcools et dont je rendrai compte plus bas à l'occasion des expériences remarquables de M. *Redtenbacher* sur l'acroléine.

Altération de la glycérine par l'air. — M. *de Jongh* (1) a montré que la glycérine en dissolution dans l'eau, éprouve une décomposition partielle par l'évaporation et donne lieu à un corps coloré qu'on peut séparer en le précipitant par du sous-acétate plombique ou par une digestion avec de l'oxyde plombique. Si l'on prolonge les lavages de ce précipité, l'oxyde plombique se carbonate et l'on obtient une dissolution qui contient moins d'oxyde plombique. Quand on le lave rapidement, qu'on l'exprime, qu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient une liqueur incolore qui jaunit et brunit par l'évaporation, qui dépose à la surface des gouttes

(1) Scheik. Onderzoekingen, 4e Stuck, 380.

brunes, et qui laisse enfin un résidu brun-translucide. Ce résidu donne avec l'eau froide une dissolution trouble, l'eau bouillante le dissout mieux, cependant, et l'eau et l'alcool et l'éther laissent constamment un petit résidu insoluble. La potasse caustique le dissout sans laisser de résidu insoluble, mais elle prend une couleur brune. Cette décomposition a lieu toutes les fois qu'on redissout la glycérine et qu'on évapore la dissolution. Deux nouveaux corps se forment à cette occasion, l'un d'eux se forme aux dépens de l'air, l'acétate plombique basique le précipite, mais il ne se forme pas dans le vide; et l'autre se produit même dans le vide, il communique une couleur jaune-foncée à la glycérine, mais l'eau de Goulard ne le précipite pas.

Cire du Japon. — M. *Sthamer* (1) a analysé la cire du Japon dans le laboratoire de M. *Liebig*. Il a trouvé que quand on la saponifie par la fusion avec de l'hydrate potassique cristallisé, elle donne lieu à de l'acide palmitique et à de la glycérine. L'analyse de la cire elle-même a conduit à l'envisager comme une combinaison de 1 at. d'acide palmitique et 1 at. d'oxyde lipylique = $C^3 H^4 O$. Soumise à la distillation sèche, elle ne produit pas d'acide gras, mais la plus grande partie de l'acide palmitique passe à la distillation sans en être altérée.

Quand on la fait bouillir avec de l'acide nitrique, tant que celui-ci en est décomposé, elle donne naissance à une abondance d'acide succinique d'une grande pureté, de sorte que M. *Sthamer* entrevoit la possibilité de préparer de cette manière très-avantageusement l'acide succinique pur.

Huiles volatiles. — Falsification des huiles volatiles par l'alcool. — Dans le Rapport 1841, p. 151, j'ai cité un moyen signalé par M. *Borsarelli* pour découvrir la présence de l'alcool dans les huiles volatiles, qui consistait à les mélanger avec du chlorure calcique fondu. M. *Lipowitz* (2) a fait observer que quelle que soit la sûreté qu'offre ce moyen, pour se convaincre de la présence ou de l'absence de l'alcool, il n'indique point exactement les volumes relatifs du mélange. Il a proposé dans ce but de mélanger dans un tube à réaction des volumes égaux de l'essence falsifiée et d'une dissolution saturée de sel marin, parce qu'après les avoir convenablement agités et après la clarification on peut comparer les volumes relatifs des deux couches. L'essai avec le chlorure calcique présente le même avantage, si, dans le cas où le chlorure calcique ne se serait pas réduit en liquide par l'alcool absorbé, on ajoute quelques gouttes d'eau, de manière à avoir un liquide avec une surface plane, parce qu'alors on peut mesurer le volume de l'huile qui reste.

Action de l'acide chromique et de l'acide sulfurique sur

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 335.
(2) Pharm. cent. Blatt., 1842, p. 415.

LES HUILES VOLATILES. — M. *Persoz* (1) a examiné l'influence qu'exerce un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique sur les huiles volatiles. Il mélangeait ensemble ½ kilog. de $\dot{K}\,\dddot{Cr}^{2}$, 1,1 kilog. de $\dot{H}\,\dddot{S}$ et 4 kilog. d'eau avec 60 à 80 gouttes d'huile et chauffait peu à peu jusqu'à l'ébullition. Les essences de fenouil, d'anis et d'anis étoilé, traitées de cette manière, lui ont fourni de l'acide acétique et deux acides peu solubles dans l'eau, dont il a appelé l'un *acide ombellique*, qui ressemble à l'acide benzoïque, l'autre *acide badianique*. On les sépare au moyen de l'éther, qui dissout facilement le second, tandis que le premier y est insoluble. Ils se laissent sublimer tous les deux, sont très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, et ces dissolutions concentrées à chaud se prennent en masse cristalline par le refroidissement.

L'essence du cumin donne de l'acide acétique et deux autres acides cristallisables également peu solubles dans l'eau : l'un d'eux, qu'il a appelé *acide cyminique* se forme au-dessous de + 70°, il est insipide, peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, où il cristallise en lames lancéolées, qui fondent à 115° et qui subliment à une température supérieure; l'autre a reçu le nom d'*acide cumino-cuminique*, il se forme pendant l'ébullition, après que le premier a été séparé, il sublime sans fondre, il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et n'est pas altéré par l'acide sulfurique concentré. Il est probable que ces acides seront analysés plus tard et qu'on entrera dans plus de détails sur leurs propriétés.

L'essence de carvi donne de l'acide acétique et un autre acide qu'on n'a pas pu obtenir à l'état d'isolement, parce que l'acide chromique le décompose en grande partie.

L'essence de cannelle se convertit en acide acétique et acide benzoïque (et aussi en essence d'amandes amères, d'après M. *Marchand*).

L'oleum tanaceti produit une quantité notable de camphre ordinaire.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — M. *Weppen* (2) a soumis l'essence de térébenthine au même traitement et a distillé le mélange. L'eau obtenue par la distillation contenait de l'acide formique.

Il a aussi fait digérer à une douce chaleur de l'essence de térébenthine avec de l'acide plombique, la réaction est accompagnée d'une absorption considérable d'oxygène et la masse devient brune. Après un certain laps de temps, une huile claire s'en sépare de nouveau et l'oxyde plombique se trouve converti en une masse jaune volumineuse. Si l'on décante l'huile et qu'on traite le résidu avec de l'alcool anhydre, de manière à enlever les dernières traces d'essence de térébenthine, il reste une combinaison plombique jaune qu'on décompose dans l'eau par

(1) Journ. für pr. Chem., XXV, 55.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 294.



de l'hydrogène sulfuré; le nouveau corps étant insoluble dans l'eau, on l'extrait par l'alcool, qui laisse après l'évaporation spontanée un corps électro-négatif sous forme de cristaux déliés et incolores : quand on évapore l'alcool rapidement on obtient une masse visqueuse et brune.

Ces cristaux ont été analysés par M. *Kolbe*, dans le laboratoire de M. *Wœhler*, et ont conduit au résultat suivant :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	54,00	18	53,95
Hydrogène. .	6,95	28	6,85
Oxygène. . .	39,07	10	39,20

$= C^{18} H^{26} O^{9} + \dot{H}$. L'eau précipite ce corps de sa dissolution dans l'alcool; quand on le mélange avec des dissolutions de sels métalliques, il produit des combinaisons insolubles. Quand on allume le précipité plombique tandis qu'il est encore humecté d'alcool, il déflagre peu à peu et laisse du plomb métallique.

M. *Weppen* déclare que ce corps est évidemment un corps différent de celui que M. *Bromeis* a obtenu par la réaction de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Cependant si l'on compare l'analyse de M. *Bromeis* (Rapp. 1842, p. 171) avec celle de M. *Kolbe* que nous venons de citer, l'on voit qu'elles coïncident parfaitement et que la formule de M. *Bromeis*, qui a été en outre confirmée par la capacité de saturation, $C^{14} H^{18} O^{7} + \dot{H}$, s'accorde exactement avec les résultats numériques de M. *Kolbe*.

L'on a donc toute raison de croire que ces deux combinaisons sont isomériques.

M. *Weppen* explique la réaction par l'équation suivante :

De 2 at. d'essence de térébenthine et 14 at. d'oxygène.	$= 20\,C + 32\,H + 14\,O$
Se séparent 1 at. d'acide formique et 1 at. d'eau.	$= 2\,C + 4\,H + 4\,O$
Et il reste 1 at. du nouvel acide. . . .	$= 18\,C + 28\,H + 10\,O$

Mais on peut également bien représenter cette réaction comme suit :

De 2 at. d'essence de térébenthine et 20 at. d'oxygène.	$= 20\,C + 32\,H + 20\,O$
Se séparent 3 at. d'acide formique et 3 at. d'eau.	$= 6\,C + 12\,H + 12\,O$
Et il reste 1 at. d'acide hydraté. . . .	$= 14\,C + 20\,H + 8\,O$

Ces deux réactions sont aussi probable l'une que l'autre.

L'acide dont il est question ici ne semble point résulter de l'action de l'air

sur l'essence de térébenthine, mais de l'influence d'une base; car lorsqu'on fait bouillir de l'esprit de térébenthine ordinaire avec de l'eau et de la magnésie cette dernière en extrait un corps acide dont le sel magnésique est insoluble dans l'eau. L'acétate plombique précipite de cette dissolution une combinaison plombique, et l'eau-mère de ce précipité produit avec le sous-acétate plombique un autre précipité qui n'a pas été étudié.

M. *Kolbe* a analysé le premier de ces précipités et, sans attribuer une grande confiance à son analyse, il le représente par la formule $\dot{P}b + C^{18} H^{12} O^{9}$. Si l'on pouvait exprimer la composition de ce dernier composé par $\dot{P}b + C^{14} H^{18} O^{7} + 2 \dot{H}$, il contiendrait le même radical que la combinaison précédente. Ce sujet, comme l'on voit, mérite d'être mieux étudié.

ESSENCE D'ESTRAGON. — Dans le Rapport 1841, p. 157, j'ai mentionné quelques résultats d'expériences que M. *Laurent* avait faites sur l'essence d'estragon. Je rendrai compte actuellement des expériences qu'il a publiées (1) depuis lors.

Pour purifier l'essence d'estragon récemment distillée (d'un mélange de feuilles d'artemisia dracunculus et d'eau), on commence par enlever l'eau au moyen de chlorure calcique fondu, puis on la distille seule au bain-marie. Elle entre en ébullition à 200° et le point d'ébullition monte jusqu'à 206°, à cette époque on change le récipient et on laisse le nouveau récipient tant que le point d'ébullition reste constant. Vers la fin de la distillation le point d'ébullition recommence à monter, alors on change derechef de récipient.

Il entend par essence d'estragon, l'huile qui distille à 206°. On la soumet ensuite encore à plusieurs distillations et l'on recueille séparément le produit, dont le point d'ébullition est constant. L'essence d'estragon est un liquide incolore, assez fluide et dont l'odeur et la saveur sont identiques avec celles de l'essence brute. La pesanteur spécifique en est 0,945 à 15°. La densité de la vapeur, comparée à celle de l'oxygène, est 7,60 (on ne comprend pas clairement ce qu'il entend par là. Nous comparons en général la densité des gaz avec celle de l'air = 1,000. Si on la compare avec celle de l'oxygène, en supposant cette dernière = 1,0152, cela revient au même; et dès-lors à quoi cela sert-il, de citer l'oxygène au lieu de l'air). L'air n'exerce aucune altération sur cette essence, elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme rouge et fuligineuse. Le chlore et le brome s'y substituent à l'hydrogène. L'acide sulfurique fumant la dissout et prend une couleur rouge, si l'acide est en quantité suffisante il la résinifie. L'eau en sépare une résine soluble dans

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 232.

l'éther et insoluble dans l'alcool, et dissout un acide sulfurique copulé.

L'acide nitrique la décompose et donne lieu à plusieurs produits.

Les alcalis caustiques sont sans action, même avec le concours de l'ébullition.

L'essence d'estragon est composée de (C = 75,0) :

	Trouvé,	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	81,00	32	81,03
Hydrogène. .	8,85	42	8,86
Oxygène. . .	10,15	5	10,11

$= C^{32} H^{42} O^{5}$.

ACIDE DRACONIQUE.—Quand on traite l'essence d'estragon à froid par de l'acide nitrique, la réaction est très-faible; mais à une douce chaleur l'action est si énergique que le mélange déborde. Pour éviter cet inconvénient, il faut mélanger l'huile avec un peu d'eau chaude, dans une grande cornue, et ajouter une quantité d'acide nitrique ordinaire égale à trois fois le poids de l'huile. Lorsque l'action de l'acide est terminée l'huile se fige, gonfle un peu et prend un aspect cristallin. On enlève l'acide nitrique avec de l'eau et l'on traite la résine par un excès d'ammoniaque caustique et bouillant. Ce qui ne se dissout pas est soumis de nouveau au traitement par l'acide nitrique.

La liqueur ammoniacale est brune; elle contient trois acides presque insolubles dans l'eau, et une résine. On l'évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance de sirop; la résine, dans cette opération, perd l'ammoniaque qui la rendait soluble, et quand on rajoute de l'eau, les sels ammoniques seuls se dissolvent. Ceux-ci se décomposent aussi lorsqu'on évapore la dissolution trop rapidement, dans ce cas il faut rajouter de l'ammoniaque et évaporer à une chaleur plus modérée. On reprend le résidu par l'eau bouillante et l'on filtre pour séparer la résine, il reste cependant toujours une petite quantité de cette dernière dans la dissolution et il faut chercher à l'éloigner par des évaporations réitérées et en traitant enfin la dissolution par du charbon animal. On sépare ensuite les acides par plusieurs cristallisations dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

La dissolution aqueuse dépose par l'évaporation des tables rhomboïdales : si, au lieu de ces dernières, on obtient des aiguilles, il faut rajouter de l'ammoniaque, parce que la liqueur contient de l'acide libre, redissoudre le sel ainsi saturé et le faire cristalliser. Ce sel est aussi celui qui cristallise le premier quand au lieu d'eau on se sert d'alcool pour les dissoudre. Les tables rhomboïdales sont du draconate ammonique, qu'on purifie par une ou plusieurs cristallisations.

Pour en séparer l'acide, on dissout le sel dans un mélange bouillant

d'alcool et d'eau et l'on ajoute une quantité convenable d'acide nitrique. L'acide draconique se dépose par le refroidissement en aiguilles qu'on purifie en les soumettant à de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant, ou bien en commençant par sublimer l'acide et le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool.

L'acide draconique cristallise en prismes obliques incolores, dont les angles sont de 114° et 60° et qui atteignent une longueur de 1 à 2 pouces; les côtés sont très-bien développés et brillants. Les arêtes aiguës sont ordinairement tronquées, et le prisme se termine par deux facettes principales et trois autres plus petites.

Cet acide est inodore et insipide, il fond vers 175° et se solidifie par le refroidissement en une masse cristallisée en aiguilles. Il sublime sans altération et se dépose en forme d'aiguilles d'un blanc de neige; on peut l'allumer dans l'air, il brûle avec une flamme un peu fuligineuse. Il est presque insoluble dans l'eau froide, l'eau bouillante n'en dissout qu'une faible quantité. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et produisent des dissolutions qui rougissent le papier de tournesol.

Le chlore, le brome et l'acide nitrique le détruisent et donnent lieu à d'autres combinaisons dont il sera question plus bas.

D'après l'analyse il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	63,07	16	63,15
Hydrogène. .	5,29	16	5,26
Oxygène. . .	31,64	6	31,59

$= C^{16} H^{14} O^{5} + \dot{H}$, formule dans laquelle $\dot{H}$, d'après les expériences que M. *Laurent* a faites avec le sel argentique et le sel barytique, est remplacé par 1 at. de baryte ou d'oxyde argentique.

Un atome d'essence d'estragon donne lieu, par conséquent, à 2 at. d'acide draconique hydraté, en vertu de 10 at. d'hydrogène qui s'oxydent aux dépens de l'acide nitrique pour former de l'eau, et 3 at. d'oxygène fournis aussi par l'acide nitrique, et qui s'unissent à l'huile. M. *Laurent* se fondant sur cette réaction croit devoir attribuer un poids atomique double à l'acide et envisager ce dernier comme un acide bibasique, supposition qui n'est nullement motivée (1).

Le *sel potassique* cristallise en tables rhomboïdales hexagones, le *sel sodique* cristallise en aiguilles, le *sel ammonique* en tables qui sont

(1) Cependant il a fait observer ailleurs qu'il considère l'acide comme un acide *unibasique*; mais qu'il l'avait envisagé dans ce Mémoire comme un acide bibasique, pour éviter les fractions dans les produits de métamorphose auxquels il donne naissance. (Revue Scientifique et Industrielle du docteur Quesneville, x, 364.)



des prismes droits à base de parallélogramme dont les angles sont de 84° et de 96°; ce sel est anhydre et laisse par l'évaporation dans le vide, entre + 80° et 99°, de l'acide draconique libre. Le *sel barytique* est peu soluble; cependant il ne se précipite pas immédiatement, mais se dépose peu à peu en tables rhomboïdales. Le *sel strontique* se dépose de la même manière en lames carrées ou hexagones. Le *sel calcique* se précipite immédiatement d'une dissolution concentrée, mais quand la dissolution est étendue il ne se précipite qu'au bout de quelques instants, comme les précédents, d'abord en aiguilles, puis en lamelles. Le *sel magnésique* ne forme pas de précipité. Le *sel aluminique* précipité d'une dissolution étendue, donne des aiguilles déliées et brillantes. Le *sel manganeux* ne donne des cristaux qu'au bout d'un certain temps. Le *sel ferrique* forme des aiguilles jaunes microscopiques. Le *sel zincique* est un précipité blanc. Les *sels micolique* et *cobaltique* ne produisent pas de précipités. Le *sel cuivrique* forme un précipité blanc-bleuâtre. Les sels *plombique*, *mercurique* et *argentique* se déposent d'une dissolution chaude en aiguilles microscopiques.

Acides nitro-draconiques. Dans la préparation de l'acide précédent, une partie de l'acide est décomposée, 2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène se réunissent pour former de l'eau, et il reste $C^{16} H^{12} O^{4}$ qui fait fonction de copule et se combine avec 1 at. d'acide nitrique, d'où résulte l'*acide nitro-draconique.* Cet acide copulé se combine à son tour avec 1 at. d'acide draconique hydraté et donne lieu à un acide double, qui produit des sels doubles avec l'eau, aussi bien qu'avec d'autres bases, et dans lesquels il y a 1 at. de chacun des deux acides.

ACIDE NITRO-DRACONIQUE. — *Acide nitro-draconique.* L'eau-mère qui a déposé le draconate ammonique contient ensuite un sel double très-soluble formé par l'acide draconique et l'acide nitro-draconique avec l'ammoniaque, d'où l'on retire l'acide double. Quand on traite cette dissolution par de l'acide nitrique, l'acide double se précipite; on le lave et on le fait bouillir pendant une demi-heure avec de l'acide nitrique. L'acide nitro-draconique cristallise par le refroidissement de cette liqueur, on le lave avec de l'eau, on le dissout ensuite dans l'alcool bouillant, et on le fait cristalliser; suivant la quantité d'alcool employée on l'obtient en aiguilles plus ou moins grandes.

L'acide nitro-draconique est incolore, inodore et insipide. Il se dépose de sa dissolution dans l'acide nitrique bouillant, en petits prismes à quatre pans et tronqués. Il fond entre 175° et 180°; à une température un peu supérieure il sublime sans altération, pourvu qu'il soit en petite quantité. Quand on opère sur une quantité un peu considérable, ou bien quand il renferme un peu de la résine qui se forme simultanément avec l'acide draconique, il arrive un moment où il se décompose instantanément avec production de lumière. Il est presque insoluble dans l'eau,

froide, mais il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther, et encore mieux à l'aide de la chaleur.

D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	49,07	16	48,73
Hydrogène. .	3,60	14	3,53
Nitrogène. .	7,37	2	7,10
Oxygène. . .	39,96	10	40,64

$= C^{16} H^{12} O^{4} + \ddot{\dot{N}}.\dot{H}$, l'atome d'eau est remplacé dans les sels neutres par 1 at. de base, d'après l'analyse du sel argentique qu'a faite M. *Laurent*. Fidèle à ses principes, il en double le poids atomique, le considère comme de l'acide draconique dans lequel 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 2 équivalents de $\dddot{N}$, et l'appelle *acide nitro-draconésique*.

Le *sel ammonique* de cet acide est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en petites sphères formées d'aiguilles concentriques. Les sels qu'il forme avec les *terres alcalines*, l'oxyde manganeux et l'oxyde zincique se précipitent en aiguilles déliées. Les sels *ferrique*, *cuivrique*, *plombique* et *argentique* sont des précipités amorphes. Les sels *niccoliques*, *cobaltiques* et *mercuriques* produisent un précipité faible dans le sel ammonique.

Acide double formé d'acide nitrodraconique et d'acide draconique. — Cet acide double se retire de l'eau-mère du draconate ammonique de la manière suivante. On évapore la dissolution à consistance sirupeuse, puis on la redissout dans l'alcool à l'aide de l'ébullition. Par le refroidissement elle dépose une masse cristalline; on décante la liqueur, et on l'évapore en enlevant de temps en temps le dépôt cristallin qui se forme. On redissout ensuite tous ces cristaux dans de l'alcool, dans un fond plat, et on laisse refroidir lentement. (On ne comprend pas pourquoi l'on n'opère pas de même avec la première dissolution alcoolique.)

Le but du fond plat est d'obtenir une cristallisation plus lente, pour qu'on puisse observer le moment où se déposent des cristaux d'une forme différente. Le sel double cristallise le premier en hémisphères formés d'aiguilles concentriques, qui apparaissent à la surface et qui tombent au fond à mesure qu'ils grossissent. Dès que l'on aperçoit des aiguilles isolées, on décante la liqueur. On fait cristalliser le sel double plusieurs fois dans l'alcool, puis on le dissout dans l'eau bouillante mélangée avec un peu d'ammoniaque, et enfin l'on sature l'alcali par un excès d'acide nitrique. On obtient un précipité blanc abondant et volumineux qu'on jette sur un filtre, qu'on lave et qu'on sèche. Si on veut l'avoir à l'état cristallisé, on le dissout dans l'alcool bouillant et on laisse refroidir.

L'acide double cristallise en aiguilles rhomboïdales plates dont les angles sont de 100° à 102°; elles paraissent être incolores, elles n'ont ni odeur ni saveur; elles fondent à 185° et forment une masse rayonnée par le refroidissement. Il sublime en aiguilles déliées quand on opère au plus sur quelques décigrammes. Il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse élémentaire, il contient :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	54,95	32	55,00
Hydrogène .	4,28	30	4,30
Nitrogène . .	4,50	2	4,00
Oxygène . .	36,27	16	36,70

L'équation suivante rend très-bien compte de la composition de cet acide :

1 at. d'acide draconique hydraté	$= 16\,C + 16\,\dot{H} + \qquad + 6\,O$
1 at. d'acide nitrodraconique hydraté,	$= 16\,C + 14\,H + 2\,N + 10\,O$
1 at. d'acide double,	$= 32\,C + 30\,\dot{H} + 2\,N + 16\,O$

Quand on sature cet acide par des bases, les deux atomes d'eau sont chassés et remplacés par 2 atomes de base, circonstance que M. *Laurent* a déterminée au moyen du sel argentique.

M. *Laurent* ne considère cependant point cet acide de cette manière. Selon lui, c'est un acide draconique dont il double le poids atomique et dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de $\dddot{N}$; il l'appelle en conséquence *acide nitrodraconasique*.

Il est néanmoins évident qu'une partie de l'acide draconique se décompose pendant sa préparation et donne lieu à de l'acide nitrodraconique, qui forme une combinaison chimique avec une autre partie de l'acide draconique. Aussi est-il très-probable que pour préparer cet acide il suffise de dissoudre des poids atomiques égaux des deux acides dans l'alcool bouillant, de laisser le mélange pendant quelques heures dans un flacon bouché à une température voisine de l'ébullition de l'alcool, pour que la combinaison ait le temps nécessaire pour s'accomplir, et de faire cristalliser.

Le *sel ammonique* cristallise en hémisphères rayonnés. (Ce sel doit être le sel acide, car nous avons vu que le sel neutre peut être évaporé jusqu'à consistance sirupeuse.)

Le sel ammonique neutre produit dans les *sels barytiques* des lames dendritiques; dans les *sels strontiques*, des aiguilles réunies en faisceaux; dans les *sels calciques*, des écailles confuses; dans les *sels magnésiques*, point de précipité; dans les *sels manganeux*, des ai-

guilles ; dans l'*alun à base de magnesie*, un précipité blanc cristallin ; dans les *sels niccoliques* et *cobaltiques*, point de précipité ; dans les *sels ferriques*, un précipité jaune ; dans les *sels zinciques*, un précipité blanc ; dans les *sels cuivriques*, un précipité bleu ; dans les *sels plombiques*, *argentiques* et *mercuriques*, des précipités blancs.

MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE DRACONIQUE SOUS L'INFLUENCE DES CORPS HALOGÈNES. ACIDE HYPOCHLORODRACONIQUE. — Quand on fait passer un courant de chlore sur de l'acide draconique fondu, ce dernier dégage du gaz acide chlorhydrique et absorbe du chlore. (On n'a fait aucune observation sur la manière dont on peut savoir que la réaction est terminée.) On redissout ensuite dans l'alcool et l'on fait cristalliser.

La nouvelle combinaison est un acide que M. *Laurent* appelle *acide chlorodraconésique*. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux incolores dont les angles de la base font des angles de 138° et de 42°. Elle fond à 180° environ, sublime et se condense en aiguilles. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	52,20	16	51,50
Hydrogène . .	3,64	14	3,75
Chlore	18,60	2	19,00
Oxygène . . .	25,56	6	25,75

Je reviendrai plus tard sur sa constitution, à l'occasion des autres combinaisons du même genre. Cet acide se combine avec les bases et forme des sels. Le sel ammonique neutre produit dans les dissolutions étendues des *sels barytiques*, *strontiques*, *calciques* et *argentiques*, des précipités cristallins, dont aucun cependant n'a été analysé pour déterminer la capacité de saturation de l'acide.

ACIDE HYPOBROMODRACONIQUE. — Lorsqu'on verse du brome sur de l'acide draconique à la température ordinaire, il se forme une combinaison analogue, et des vapeurs d'acide bromhydrique se dégagent. On enlève l'excès de brome par des lavages avec de l'alcool froid, et l'on dissout le résidu dans de l'alcool bouillant qui dépose par le refroidissement presque tout ce qu'il avait dissous sous formes d'aiguilles. Ce nouvel acide fond vers 205°, sublime, et se condense en belles lames carrées ou un peu rhomboïdales, qui sont faiblement irisées. Il est insoluble dans l'eau et un peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après les analyses de M. *Laurent*, il possède la même composition que la combinaison chlorée, savoir : $C^{16} H^{14} Br^{2} O^{6}$. Il serait inutile de reproduire les chiffres qui représentent la composition centésimale. Il se

comporte avec les bases exactement comme le précédent. M. *Laurent* l'a appelé *acide bromodraconésique*.

Acides doubles formés par la réunion des précédents avec l'acide nitrodraconique. — Quand on verse du brome sur l'acide double composé d'acide nitrodraconique et d'acide draconique, ce dernier se convertit presque instantanément dans la combinaison précédente, qui persiste en combinaison chimique avec l'acide nitrodraconique. On délivre ce nouvel acide de l'excès de brome comme il a été dit plus haut, et on le dissout dans l'alcool bouillant d'où il cristallise en lames allongées. Il fond entre 175° et 180° ; à une température supérieure, il sublime et se dépose en petites lames hexagones ou rhomboïdales. Il est insoluble dans l'eau, mais l'alcool et l'éther le dissolvent.

On l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	44,41	32	45,03
Hydrogène . . .	3,37	28	3,28
Nitrogène. . . .	3,51	2	3,28
Brome	—	2	18,35
Oxygène	—	16	30,06

Il se combine avec les bases et forme des précipités grenus avec les *terres alcalines*, à l'exception de la *magnésie*, qu'il ne précipite pas. Avec l'*oxyde manganeux*, il donne aussi un précipité grenu. Les précipités *plombique*, *cuivrique*, *mercurique* et *argentique*, sont amorphes. Avec les *sels cobaltiques*, il ne produit pas de précipité. M. *Laurent* n'en a pas déterminé la capacité de saturation et l'a appelé *acide nitrobromodraconésique*.

Si, au lieu de faire agir le brome sur l'acide double, on le fond et qu'on le traite par un courant de chlore, on obtient une combinaison correspondant à la précédente, qu'on purifie et qu'on fait cristalliser comme il a été dit plus haut. Cette combinaison fond à 170° environ, sublime à une température supérieure et se dépose en petits prismes aciculaires obliques. Elle est insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther la dissolvent, et elle se comporte avec les bases comme la combinaison bromée. La formule empirique en est $C^{32} H^{28} N^2 Cl^2 O^{16}$; M. *Laurent* l'a appelée *acide nitrochlorodraconésique*.

Maintenant, si l'on considère la composition des deux premiers acides métamorphosés, on voit sans peine que chacun d'eux contient 1 at. d'eau ; si l'on enlève cet atome d'eau, il reste l'acide anhydre tel qu'il se combine avec les bases, $C^{16} H^{14} O^5 Cl^2$. Cette formule nous représente le radical de la copule de l'acide nitrodraconique, plus 1 at. d'oxygène. Cet oxygène ne peut donc pas faire partie de la copule, mais il

doit être combiné avec le chlore et former avec ce dernier de l'acide hypochloreux ; de cette manière, on obtient un acide hypochloreux copulé $= C^{16} H^{12} O^{4} + \dot{\bar{H}}\ \dot{\bar{Cl}}$, dans lequel la copule est la même que dans l'acide nitrodraconique, et où 1 atome d'eau peut être remplacé par des bases. Si l'on applique actuellement cette explication simple aux deux derniers acides, l'on voit que ce sont des acides doubles formés de 1 at. d'acide hypochlorodraconique ou de 1 at. d'acide hypobromodraconique avec 1 at. d'acide nitrodraconique.

Que l'on compare maintenant, sans aucune prévention pour ou contre l'une ou l'autre des manières d'envisager la constitution de ces composés, les deux explications suivantes :

1° Conformément à la théorie des substitutions, que les deux premiers acides sont de l'acide draconique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent du corps halogène, et dans lequel le corps halogène joue le rôle de l'hydrogène, explication qui suppose que l'eau et l'acide hypochloreux sont la même chose ; car si le corps halogène joue le même rôle que l'hydrogène, il faut que cela ait lieu constamment ou jamais. Nous voyons en outre de la manière la plus évidente que le chlore ne joue jamais le rôle de l'hydrogène : car les combinaisons où il se substitue à l'hydrogène possèdent toujours des propriétés complétement différentes de celles des combinaisons où l'hydrogène n'a pas été substitué. Or, la différence de ces propriétés est due précisément à ce que le chlore joue *un rôle différent* de celui que joue l'hydrogène ; ou

2° D'admettre l'idée d'un acide copulé qui est si simple et parfaitement d'accord avec les principes de la chimie, et qui, dans ce cas particulier, est encore confirmée par l'existence de l'acide nitrodraconique.

Il me semble que le choix n'est pas difficile à faire.

Ces recherches de M. *Laurent* nous ont fourni des exemples d'une simplicité et d'une clarté tout à fait insolites. Il n'a pas su profiter des avantages que lui offraient ses excellentes recherches, parce qu'il cherche volontiers des expositions théoriques un peu compliquées, et qu'il réunit inutilement plusieurs atomes en un seul atome pour obtenir de grandes sommes d'atomes dont il peut disposer à son aise pour ses théories. Selon mon opinion, cette manière de procéder n'est pas la voie qui conduit à des idées claires et précises.

ESSENCE D'ESTRAGON ET CHLORE. — M. *Laurent* a fait passer un courant de chlore dans l'essence d'estragon ; l'huile s'échauffe sous l'influence du chlore, elle dégage de l'acide chlorhydrique et prend enfin la consistance de la térébenthine de Venise. A cet état, elle est incolore, peu soluble dans l'alcool et bien soluble dans l'éther. Soumise à la distillation sèche, elle produit du gaz acide chlorhydrique, un corps

huileux épais, et un faible résidu de charbon. L'analyse de ce composé lui a fourni 39,9 pour 100 de carbone et 3,5 d'hydrogène; au moyen de ce résultat, et sans déterminer le chlore, il calcule la formule $C^{12} H^{32} O^{2} Cl$.

Quand on le fait bouillir dans une dissolution alcoolique de potasse, il perd du chlore et produit une huile épaisse qui a donné à l'analyse 49,5 pour 100 de carbone, 3,4 pour 100 d'hydrogène; d'où il calcule la formule $C^{32} H^{30} O^{3} Cl^{12}$, c'est-à-dire celle de l'essence d'estragon, dans laquelle 12 at. d'hydrogène sont remplacés par 12 at. de chlore. L'analyse donne toutefois 0,8 pour 100 de carbone de moins que la formule n'en suppose; et comme il n'a pas déterminé le chlore, on ne peut rien conclure de ces recherches pour le présent.

M. *Gerhardt* (1) a fait observer que l'acide anisique et l'acide nitro-anisique de M. *Cahours*, dont il a été question dans le Rapport précédent (p. 180-4), sont identiques avec les acides draconiques dont nous venons de rendre compte. Ils diffèrent cependant en ce que ceux de M. *Cahours* contiennent un équivalent d'hydrogène de moins que ceux de M. *Laurent*. Ce dernier (2) a accordé l'identité de ces acides; mais il a constaté par de nouvelles expériences que le nombre d'atomes d'hydrogène qu'il avait indiqué est exact.

Il est évident, d'après ce qui précède, que l'un des acides de M. *Persoz*, mentionnés page 235, n'est autre chose que de l'acide draconique.

ESSENCE DE VALÉRIANE. — M. *Gerhardt* (3) a fait une recherche sur l'essence de valériane. L'huile brute se compose originairement, d'une manière analogue à plusieurs autres huiles, d'une huile plus volatile qui ne contient plus d'oxygène, et d'une huile moins volatile qui en contient. Mais elle renferme en outre des produits résultant de l'influence de l'air et de l'humidité, savoir: de l'acide valérique, une espèce de camphre et une résine.

On sépare ces différents éléments par la distillation. Elle entre en ébullition à 160°, et le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 200° et au-dessus. On change le récipient et l'on continue la distillation. De cette manière on sépare provisoirement ces deux huiles, dont M. *Gerhardt* appelle la plus volatile *bornéène*, vu son identité avec le camphre de Bornéo liquide, et la moins volatile *valérol*.

La bornéène, qui est le premier produit de l'huile de valériane brute, doit être soumise à une nouvelle distillation sur de la potasse caustique fondue (voyez Cymine, Rapport 1842, p. 178); elle passe alors à la

(1) Journ. für pr. Chem., XXVIII, 51.

(2) Revue scientifique, etc., etc., X, 363.

(3) Journ. für pr. Chem., XXVII, 124, et XXVIII, 34.

distillation, tandis que le valérol est détruit et que l'acide valérique se combine avec la potasse. Le camphre de Bornéo l'accompagne constamment d'une manière opiniâtre, et l'on ne peut le délivrer de ce dernier que par de nouvelles rectifications dans lesquelles on ne recueille que le premier produit.

La *bornéène* est une huile incolore dont l'odeur rappelle la térébenthine, mais elle est plus agréable et ne répand point l'odeur de la valériane; elle est plus légère que l'eau et bout à 160°. Elle partage avec l'essence de térébenthine la même composition, la même densité de vapeur, et forme, ainsi que cette dernière, une combinaison cristallisée avec le gaz acide chlorhydrique. Elle n'est pas altérée par la potasse en fusion; mais, si on la mélange avec une lessive de potasse et qu'on la laisse quelque temps en contact, elle se convertit peu à peu en camphre de Bornéo, camphre de Barros (Rapport 1841, p. 161). Cette métamorphose est encore plus rapide quand la potasse est en dissolution dans l'alcool. Du reste, elle est identique avec l'huile qu'on retire du dryobalanops camphora à Sumatra et à Bornéo, et donne les mêmes produits qu'elle sous l'influence de l'acide nitrique. L'huile de camphre de MM. *Martius* et *Ricker* (Rapport 1840, p. 216) n'est autre chose que cette huile volatile contenant un peu de camphre de Bornéo en dissolution.

M. *Gerhardt* a analysé le camphre de Bornéo qu'il a obtenu, et a trouvé qu'il a la même composition que le camphre de Barros d'après l'analyse de M. *Pelouze*, savoir : $C^{10} H^{18} O$. L'acide nitrique le convertit en camphre ordinaire, de même que M. *Pelouze* l'a montré pour le camphre de Barros.

Pour purifier le *valérol*, M. *Gerhardt* soumet à une nouvelle distillation, dans un courant d'acide carbonique lent, le produit obtenu à la première distillation, le point d'ébullition étant au-dessus de 200°. On recueille séparément la première moitié qui passe, parce qu'elle contient des éléments des huiles plus volatiles. Le valérol est un liquide huileux qui cristallise en prismes incolores et transparents à une température de quelques degrés inférieure à 0°. Ces cristaux ne fondent de nouveau qu'à 20° ou au-dessus. L'odeur en est faible et rappelle le foin, mais nullement la valériane; cependant il acquiert assez rapidement cette odeur sous l'influence de l'air qu'il absorbe, et qui le convertit en acide valérique. Il surnage à la surface de l'eau, dans laquelle il est insoluble, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout et prend une couleur rouge de sang; l'eau en précipite une partie de ce qui est dissous; mais le reste forme un acide sulfurique copulé qui produit avec l'oxyde plombique un sel gommeux. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid; mais à chaud il le convertit en une matière résineuse qui vient surnager à la surface. Quand on le

verse sur de la potasse caustique en fusion, il forme instantanément du carbonate et du valérate potassique et dégage de l'hydrogène.

D'après l'analyse il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	73,47	12	73,47
Hydrogène. . .	10,21	20	10,20
Oxygène. . . .	16,32	2	16,33

$= C^{12} H^{20} O^{2}$. Quand il se convertit en acide valérique $= C^{10} H^{18} O^{3}$, il décompose 5 at. d'eau ; 12 at. d'hydrogène se dégagent à l'état gazeux, 2 at. de carbone s'oxydent et forment de l'acide carbonique, et le valérol restant absorbe 1 at. d'oxygène ; ainsi, des 12 at. d'hydrogène qui se dégagent, 2 at. proviennent de l'acide, et les 10 autres de l'eau décomposée.

Essence de sauge.—M. *Rochleder* (1) a aussi constaté la production du camphre au moyen de l'huile de valériane.

Il a analysé, dans le laboratoire de M. *Redtenbacher*, de l'essence de sauge, dont un échantillon avait été conservé huit ans et l'autre deux ans.

L'essence la plus ancienne a été distillée au bain d'huile, en fractionnant les produits. Le premier produit, obtenu à 135°, a été distillé une seconde fois au bain d'huile à 128°-130°, et l'on n'a recueilli que les trois premiers quarts. L'huile avait une odeur brûlante et camphrée.

D'après l'analyse elle est composée de (C=75,815) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	80,25	12	80,20
Hydrogène. .	10,91	20	11,00
Oxygène. . . .	8,84	1	8,80

composition identique à celle que MM. *Blanchet* et *Sell* avaient obtenue pour l'essence de menthe poivrée.

Le produit obtenu entre 130° et 140° a été redistillé comme plus haut, mais la température du bain d'huile n'était que de 96° à 103°. La composition de cette huile, d'après l'analyse, est :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	77,97	18	77,92
Hydrogène.. .	10,69	30	10,68
Oxygène.. . .	11,34	2	11,40

Cette huile possède la même composition, d'après M. *Vœlckel*, que la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 1.

partie la moins volatile de l'essence de semencine. (Rapport 1842, page 170.)

Quand on distille l'essence de deux ans, on obtient, entre 135° et 145°, une huile composée de $C^{18} H^{30} O^{2}$, incolore, et dont l'odeur est désagréable et rappelle le rhum A 150°, on obtient une huile moins volatile, un peu jaunâtre, mais qui partage à un haut degré l'odeur de la sauge, et qui se compose de $C^{12} H^{20} O$.

On a ensuite soumis l'essence ancienne à une nouvelle distillation sur un grand excès d'hydrate potassique. Lorsque, vers la fin de l'opération, celui-ci est entré en fusion, il s'est dégagé de l'hydrogène. L'huile qui a distillé était incolore et avait une odeur brûlante (?). Elle est composée de

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	82,65	22	82,79
Hydrogène. .	12,52	40	12,29
Oxygène. . .	4,83	1	4,93

L'essence de deux ans, distillée avec une moins grande proportion d'hydrate potassique, a donné une première huile composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	84,40	30	84,69
Hydrogène. .	11,87	58	11,61
Oxygène. . .	3,73	1	3,70,

Plus tard, une seconde huile, composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	83,17	60	83,12
Hydrogène. .	11,26	100	11,40
Oxygène. . .	5,57	3	5,48

Et vers la fin une troisième huile, qui avait la même composition que l'huile obtenue au moyen de l'essence ancienne et de la potasse, savoir : $C^{22} H^{40} O$.

Ces analyses présentent un intérêt particulier en ce qu'elles montrent que les essences de sauge sont, avant que l'hydrate potassique en ait altéré la composition, des oxydes d'un radical qui est constamment un multiple de $C^6 H^{10}$, savoir : $2 C^6 H^{10} + O$, $3 C^6 H^{10} + 2 O$, $5 C^6 H^{10} + O$ et $10 C^6 H^{10} + 3 O$.

M. *Rochleder* a trouvé, en outre, que l'acide nitrique convertit l'essence de sauge en une résine et en camphre ordinaire $= C^{10} H^{16} O$

Essence d'hyssope. — M. *Stenhouse* (1) a examiné l'essence d'hyssope. Elle entre en ébullition à 142°, et le point d'ébullition monte constam-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 255.



ment jusqu'à 180° et au-dessus, température à laquelle l'huile qui passe est colorée. Il n'a pas réussi à obtenir une huile non oxygénée, en traitant la partie la plus volatile par de l'hydrate potassique. Il a analysé trois produits d'une volatilité différente : le premier contenait 4,82 p. 100 d'oxygène, le dernier 9,24 p. 100, et une quantité de carbone comprise entre 80,3 et 84,18 p. 100.

ESSENCE D'ACORUS. — M. *Schnedermann* (1) a analysé l'essence d'acorus, sous la direction de M. *Wœhler*. Après avoir soumis cette essence à des distillations fractionnées réitérées, il a obtenu en premier lieu une huile qui ne renfermait que 1,5 p. 100 d'oxygène, et qui paraît donc être un mélange d'une huile non oxygénée et d'une huile oxygénée. La formule de l'huile non oxygénée est $C^{10} H^{16}$, pareille à celle de l'essence de térébenthine. Il a analysé deux autres produits moins volatiles, qui sont des mélanges de corps différents :

	Point d'ébull. 1-5°	Point d'ébull. 260°
Carbone . . .	80,82	79,53
Hydrogène . .	10,89	10,28
Oxygène.. . .	8,29	10,19

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES DE L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. HYDROBENZAMIDE.—Dans des Rapports précédents, 1837, p. 271, Ed. S., et 1841, p. 190, j'ai mentionné deux corps distincts, décrits par M. *Laurent*, qui possèdent la même composition centésimale, et que ce chimiste a appelés *hydrobenzamide* et *hydrure d'azobenzoelène*. Ces deux corps ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et du nitrogène, et s'obtiennent quand on fait agir l'ammoniaque caustique sur l'essence d'amandes amères. La formule du premier est $C^{21} H^{18} N^{2}$, et celle du second est $C^{42} H^{36} N^{4}$. Ces composés, selon toute probabilité, ne doivent pas être considérés comme des radicaux ternaires, mais comme des combinaisons de nitrogène avec un radical organique $= C^{14} H^{12}$, que j'ai proposé (à l'endroit indiqué plus haut) d'appeler picramyle. Il est encore probable qu'ils ont l'un et l'autre la même formule $= 3 C^{14} H^{12} + 2 N$, et qu'ils ne diffèrent que par l'état isomérique différent de leur radical, comme l'acide benzoïque et l'acide spiréique. J'ai trouvé cette introduction nécessaire pour comprendre ce que j'aurai à dire dans la suite, car aucune mémoire ne peut se rappeler et distinguer les unes des autres les nombreuses combinaisons que M. *Laurent* surtout a décrites et désignées par des noms inadmissibles.

M. *Rochleder* (2) a fait une recherche sur l'hydrobenzamide de M. *Laurent*. Il a arrosé de l'essence d'amandes amères avec de l'ammo-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 374.

(2) Ibid., 39.

niaque caustique, et l'a abandonnée à elle-même dans un flacon bouché. Au bout de vingt-quatre heures l'essence s'était convertie en une masse jaune, analogue à la cire jaune, qu'il a lavée avec de l'eau et séchée. Cette masse est composée d'une résine et d'hydrobenzamide. Quand on la dissout dans l'alcool bouillant, l'hydrobenzamide se dépose, par le refroidissement, en poudre cristalline. La résine, qui ne forme guère plus d'un dixième de la masse, reste en dissolution, et la liqueur alcoolique la laisse après l'évaporation sous forme d'une masse vert-jaunâtre, gluante et fétide.

La poudre cristalline a été soumise à une nouvelle cristallisation par refroidissement, dans l'alcool bouillant, et lavée avec de l'alcool faible, dans lequel elle est peu soluble. D'après l'analyse elle est composée de (C=75,815) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	84,86	21	84,74
Hydrogène..	6,01	18	5,92
Oxygène. . .	9,13	2	9,32

Ces résultats coïncident parfaitement avec ceux de l'analyse de M. *Laurent* (Rapp. 1837, p. 272, Ed. S.), bien que ce dernier en ait calculé une formule différente.

Le nombre des corps qui sont composés de carbone, d'hydrogène et de nitrogène était si borné jusqu'à présent, qu'il était important d'avoir une confirmation de l'exactitude de l'analyse d'un corps de cette nature. La nitrobenzide, découverte par M. *Mitscherlich*, a été le premier corps de ce genre qui ait été signalé, et il nous servira de guide dans la manière d'envisager la composition de ces combinaisons.

La réaction qui donne lieu à ce corps est très-simple. L'essence d'amandes amères est composée de 1 at. de picramyle = $C^{14} H^{12}$, et de 2 at. d'oxygène ; elle est par conséquent un oxyde picramylique. Quand 2 équivalents d'ammoniaque et 3 at. d'oxyde picramylique réagissent les uns sur les autres, 6 at. d'oxygène se combinent avec 12 at. d'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'eau, et 3 at. de picramyle entrent en combinaison avec 2 équivalents de nitrogène = 3 $C^{14} H^{12}$ + 2 N. J'ai, du reste, déjà signalé cette réaction dans le Rapport 1842, p. 191. Il résulte de cela que le nombre d'atomes indiqué dans les résultats de l'analyse précédente doit être doublé ; savoir : $C^{42} H^{36} N^4$, et que l'on doit appeler ce composé *nitrure picramylique*, ou plus exactement *sesquinitrure picramylique*.

M. *Rochleder* observe que le nitrure picramylique ne se décompose pas en oxyde picramylique et ammoniaque quand on en soumet la dissolution alcoolique à l'ébullition, circonstance qu'on pouvait du reste prévoir d'après sa constitution. Il ajoute également qu'il n'a point ob-

tenu dans cette opération d'autres corps, tels que l'azobenzoïle et la benzoïlazotide, que M. *Laurent* (Rapp., 1838, p. 338 et suiv., Éd. S.) prétend avoir obtenus à cette occasion.

M. *Laurent* (1) a fait remarquer plus tard que M. *Rochleder* avait constamment employé dans ses expériences l'essence d'amandes amères brute, tandis que lui avait obtenu ces produits à 12 ou 15 reprises différentes en faisant usage d'une essence qu'il avait préparée lui-même. Quelle que soit la cause de la différence de ces résultats, il est évident que celui de M. *Rochleder* ne peut pas être dû à un mélange étranger contenu dans l'essence, puisqu'il est arrivé exactement au résultat théorique; on serait plutôt porté à croire que la formation d'autres produits peut être due à une plus ou moins grande quantité d'acide cyanhydrique mélangée avec l'essence.

Le but des expériences de M. *Rochleder* était de déterminer les modifications qu'éprouve le nitrure picramylique par la fusion avec l'hydrate potassique. Dans ce but, il chauffa dans une capsule d'argent un mélange de nitrure picramylique et d'hydrate potassique pulvérisé, jusqu'à ce qu'il entrât en fusion. La masse devint jaunâtre d'abord, puis jaune-foncé et presque noire, et alors seulement commencèrent à se dégager des vapeurs d'ammoniaque.

Il reprit ensuite, par l'eau, la masse presque noire, après l'avoir réduite en poudre fine, et la lessiva de manière à enlever complétement l'alcali du résidu. La dissolution contenait de l'hydrate potassique, du carbonate potassique et du cyanure potassique; mais il n'a pas pu découvrir la moindre trace d'acide benzoïque. Pendant la fusion, il s'était dégagé un gaz inflammable composé d'hydrogène mélangé avec $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ d'hydrogène carboné au minimum.

Le résidu insoluble dans l'eau était une poudre d'un beau jaune qui ne contenait pas d'alcali. Cette poudre était composée de trois substances différentes:

1° Une huile jaune en faible quantité, qui est la matière colorante. Cette huile se forme au moment où la masse entre en fusion; et si on retire la capsule du feu au moment où la masse est de la couleur de la gomme-gutte, on peut en retirer une quantité notable. Pour la séparer des autres corps on traite la poudre par l'alcool, dans laquelle elle se dissout. Elle n'a pas été étudiée.

BENZOSTILBINE. — 2° La *benzostilbine* (de benzoe et στίλβω, je brille; les cristaux en sont très-brillants). L'alcool l'extrait de la poudre jaune en même temps que l'huile qui contribue à la rendre plus soluble. Cette dissolution la dépose à l'état cristallisé quand on ajoute de l'acide chlorhydrique ou du chlore; 8 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré,

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 313.

ou un centimètre cube de chlore gazeux, suffisent dans une dissolution d'une livre pour la précipiter. L'acide chlorhydrique communique d'abord à l'huile une couleur rouge de sang, qui disparaît ensuite; le chlore, au contraire, la décolore immédiatement. On peut néanmoins se procurer la benzostilbine, sans faire usage de ces réactifs, par la simple distillation de l'alcool, et on la soumet ensuite à de nouvelles cristallisations dans l'alcool. L'acide chlorhydrique et le chlore la précipitent en très-petits cristaux, qui se réunissent et en forment de plus grands, quand on les introduits dans un flacon, qu'on les arrose avec de l'éther et qu'on les abandonne à eux-mêmes.

La benzostilbine fond à 244°,5, elle sublime en partie à une température supérieure et le reste se décompose. Elle ne se dissout que très-difficilement dans l'alcool ; quand on la fait bouillir dans une lessive de potasse de 1,27 D, elle ne subit aucune altération, l'acide sulfurique la dissout et se colore en rouge de sang.

D'après l'analyse elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	87,69	16	87,49
Hydrogène.	5,30	12	5,36
Oxygène.	7,40	1	7,15

M. *Rochleder* déduit de ces résultats la formule C^{31} H^{22} O^{2}; mais dans cette supposition il aurait obtenu $\frac{1}{3}$ p. 100 d'hydrogène de plus que la formule ne l'exige, ce qui n'est pas admissible.

Benzolone. — 3° La *benzolone* est celui de ces trois corps qui se forme le dernier. Si l'on interrompt l'opération quand la masse est d'un jaune de gomme-gutte, on n'obtient que la benzostilbine et l'huile jaune. Pour se procurer la benzolone il faut chauffer jusqu'à ce que la masse devienne d'un brun noir ; quand elle est à ce point, on la lessive d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool froid tant que celui-ci en dissout quelque chose et en est coloré ; il reste ensuite une poudre d'un jaune blanchâtre qu'on dissout dans de l'acide sulfurique concentré et tiède qui prend une belle couleur rouge. Si tout le résidu ne se dissout pas on décante la liqueur claire et on la mélange peu à peu avec de l'alcool étendu, qui précipite la benzolone en cristaux blancs déliés, tandis que la couleur du liquide passe au jaune-verdâtre. Si les cristaux ne sont pas parfaitement blancs, on les redissout une seconde fois et on les précipite de la même manière. Quand on précipite la benzolone par l'eau, on l'obtient en masse amorphe.

La benzolone fond à 248° et sublime presque complétement sans altération. Elle se dissout dans l'acide nitrique ordinaire, le colore en jaune-rougeâtre, et en est précipitée par l'eau. L'acide nitrique fumant la décompose et donne lieu à une résine. Une lessive de potasse est sans action sur elle.

Quand on soumet à la distillation un mélange de benzolone et de benzostilbine avec une lessive de potasse très-concentrée et quelques morceaux d'hydrate potassique, on obtient une huile volatile qui partage à un haut degré l'odeur des géraniums.

La benzolone est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	84,65	11	84,84
Hydrogène.	5,17	8	5,04
Oxygène.	10,18	1	10,12

Il est fort probable que ce corps est contenu dans l'acide sulfo-naphtique. L'analyse du sel barytique de cet acide a conduit à la formule $C^{11} H^{9} O \ddot{S} + \dddot{S} \bar{H}$ qui n'est guère admissible. Un demi-équivalent d'hydrogène offre peu de probabilité, cependant il s'accordait avec l'analyse, et j'étais assez convaincu de l'exactitude de cette dernière pour admettre qu'elle n'eût pas donné $\frac{1}{2}$ d'hydrogène de trop. Maintenant que l'on a baissé le poids atomique du carbone de 76,42 à 75,12, les calculs de l'analyse montrent que la quantité d'hydrogène correspond à 8 at., et par conséquent que la copule de l'acide sulfo-naphtique peut être une combinaison de benzolone avec de l'acide sulfureux, ou de son radical avec l'acide sulfurique.

Benzoate d'hydrure rectangulaire. — Dans le Rapp. 1838, p. 347, Éd. S., il a été question d'un corps préparé par M. *Laurent* au moyen de l'essence d'amandes amères et de l'acide sulfurique fumant, dont on peut représenter la composition par la formule $C^{14} H^{12} O^{3}$, d'après les résultats analytiques qui ont été communiqués, mais qui n'a pas été considéré de cette manière (voyez Rapp. 1842, p. 192, un corps isomérique avec celui-là). M. *Laurent* (1) a trouvé qu'on obtient la même combinaison quand on traite l'essence d'amandes amères par le chlorure sulfurique. Le mélange s'échauffe fortement, et dégage de l'acide chlorhydrique; au bout de vingt-quatre heures il est converti en une masse huileuse entremêlée d'aiguilles; on agite alors le tout avec de l'éther mélangé avec de l'ammoniaque un peu étendue. Après quelque temps de repos on trouve au fond du vase une couche de soufre, au-dessus une dissolution aqueuse de sel ammoniac, et la couche supérieure est une dissolution du nouveau produit dans l'éther. — Je répète ici ce que j'ai déjà dit à cette occasion dans le Rapp. 1838 : c'est que ce corps, selon toute probabilité, renferme du soufre au nombre de ses éléments.

Produit de métamorphose de l'essence de cannelle. Sous-nitrure cinnamylique. — M. *Laurent* (2) a observé en outre que lors-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 310.
(2) Ibid., p. 309.

qu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'essence de cannelle récemment distillée, elle s'épaissit sans former de dépôt. Quand on dissout ensuite cette masse dans un mélange chaud d'alcool et d'éther, elle dépose par le refroidissement de belles aiguilles qui doivent être purifiées par une nouvelle cristallisation. Il a appelé ce nouveau corps *hydrure d'azocinnamyle*. La forme cristalline de ce corps est un prisme rectangulaire droit, terminé par deux faces. Il est incolore et sans odeur; quand il a été fondu, il produit une masse amorphe et transparente par la solidification; il se décompose par la distillation et donne une huile volatile et un corps solide qui forme le résidu. Il est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique bouillant ni la potasse en dissolution dans l'alcool ne l'altèrent, mais l'acide nitrique le décompose. L'analyse a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	85,4	54	86,1
Hydrogène.	6,9	48	6,4
Nitrogène.	7,6	4	7,5

Il y a une perte de 0,7 p. 100 de carbone, car la formule paraît être exacte. On sait que l'essence de cannelle a une grande tendance à se convertir en $C^{18} H^{16} O^2$, formule qui exprime la composition de l'essence de cannelle conservée. Si 3 at. de $C^{18} H^{16} O^2$ et deux équivalents d'ammoniaque se décomposent mutuellement, de telle manière que l'hydrogène de l'ammoniaque se convertisse en eau aux dépens de l'oxygène de l'essence, on obtiendra un *sous-nitrure cinnamylique* composé de $3 C^{18} H^{16} + 2 \text{N}$ ou $C^{54} H^{48} N^4$. Ce corps qui, comme l'on voit, est parfaitement semblable au sous-nitrure picramylique, $= 3 C^{14} H^{12} + 2 \text{N}$ (hydrobenzamide), est une addition très-intéressante à l'histoire de ces corps.

Essence d'assa-fœtida.—M. *Stenhouse* (1) a analysé l'essence d'assa-fœtida. 16 onces de laser lui ont donné $\frac{1}{3}$ d'essence. Elle a une faible couleur jaune, une odeur nauséabonde au plus haut degré et une saveur douce au premier moment et ensuite mordicante. La pesanteur spécifique en est 0,942 à 15°. Exposée à l'air, elle se résinifie promptement. Elle entre en ébullition à 163°, mais la température continue à monter jusqu'à 190°. Cette essence a été analysée à trois points d'ébullition différents :

	A 163°	A 176°	A 190°
Carbone.	66,16	62,54	58,42
Hydrogène.	9,83	9,45	9,12
Soufre.	29,98	20,12	16,88
Oxygène.	1,03	7,89	15,58

Ces résultats semblent indiquer qu'elle contient une huile non oxygénée, qui serait un sulfure d'un radical composé, et une autre huile qui

(1) Ibid., 255.

peut-être ne renferme pas de soufre ou bien qui est un oxysulfure. Elle ne se combine pas avec l'ammoniaque comme le fait l'essence de moutarde. M. *Stenhouse* a fait quelques réactions avec cette huile ; mais comme elles ne conduisent à aucun résultat définitif sur sa constitution, je les passerai sous silence.

Coumarine. — Dans le Rapport 1840, p. 217, j'ai communiqué quelques résultats préliminaires d'une recherche de M. *Delalande* sur le stéaroptène de la fève de tonka ou la coumarine. Il vient de publier actuellement le mémoire complet (1).

Pour préparer la coumarine, on pile les fèves de tonka et on les épuise avec de l'alcool de 0,833. On sépare ensuite l'alcool par la distillation et l'on obtient un résidu sirupeux qui cristallise par le refroidissement en petits prismes jaunâtres, qu'on purifie par plusieurs cristallisations jusqu'à ce qu'ils deviennent incolores. Ces cristaux, d'après M. de *La Provostaye*, appartiennent au système rhomboïdal et forment des prismes rectangulaires droits ; ils sont durs et craquent entre les dents ; l'odeur en est agréable et aromatique et la saveur brûlante comme celle des essences. Ils fondent à 50°, entrent en ébullition à 270° et distillent sans altération ; la vapeur agit fortement sur le cerveau. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide, mais l'eau bouillante les dissout mieux et les dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, brillantes et très-déliées. Ils sont très solubles dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré les carbonise, les acides étendus les dissolvent à l'aide de l'ébullition sans les altérer. Ils produisent une combinaison particulière avec l'acide nitrique très-concentré. L'acide nitrique ordinaire les convertit en acide nitro-picrique. Nous verrons plus bas la réaction que produit la potasse caustique. La dissolution de ce corps ne produit de précipité avec aucun sel métallique, mais il se combine avec le chlorure antimonique. D'après l'analyse, il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	73,7	18	73,8
Hydrogène	4,7	14	4,6
Oxygène.	21,6	4	21,6

Acide coumarique. — Quand on fait bouillir ce stéaroptène avec une lessive de potasse concentrée, il dégage de l'hydrogène et donne lieu à un acide particulier qui se combine avec la potasse. L'oxygène de l'air ne prend aucune part dans cette réaction. L'addition d'acides plus forts précipite cet acide de sa dissolution en forme de lames brillantes et transparentes qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. Il a une saveur amère, il rougit le tournesol et répand, quand

(1) Ann. de Ch. et de Phys., VI, 343-352.

on le chauffe, des vapeurs fétides qui ont quelque analogie avec celles de l'acide benzoïque ; il ne peut pas être sublimé sans se décomposer, il produit, dans ce cas, un corps huileux et acide et laisse un résidu. L'analyse de cet acide et du sel argentique a conduit aux résultats suivants :

	Acide libre.			Sel argentique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	66,2	18	66,5	40,5	18	40,0
Hydrogène.	5,0	16	4,8	2,6	14	2,5
Oxygène.	28,8	6	28,9	18,1	5	18,0
Oxyde argentique. .	—	—	—	40,0	1	39,5

$= C^{18} H^{14} O^{5} + \dot{\bar{H}}$, où l'atome d'eau peut être remplacé par des bases.

La réaction qui donne naissance à cet acide consiste, par conséquent, en ce que 1 at. de stéaroptène se combine avec 1 at. d'oxygène de l'eau, dont l'hydrogène s'échappe à l'état gazeux. Il résulte de là que le stéaroptène est un degré d'oxydation inférieur du même radical que celui de l'acide, pourvu toutefois qu'il ne soit pas une combinaison de l'acide avec un degré d'oxydation plus inférieur encore, comme c'est le cas pour $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Cl}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Sb}}$. M. *Delalande* a appelé cet acide *acide coumarique*.

Quand on projette ce stéaroptène sur de l'hydrate potassique en fusion, il y a dégagement de gaz hydrogène et formation d'acide hyperspiréique et d'acide carbonique qui se combinent avec l'alcali. $C^{18} H^{14} O^{5}$ produit 1 at. d'acide hyperspiréique $= C^{14} H^{10} O^{6}$, et 4 at. d'acide carbonique.

Lorsqu'on jette la coumarine par petites portions dans de l'acide nitrique fumant et froid, elle se dissout immédiatement sans production de gaz, mais la température s'élève. Quand on étend ensuite l'acide de beaucoup d'eau, on obtient des flocons blancs de neige, qu'on lave, sèche et redissout dans l'alcool bouillant, qui les dépose par le refroidissement en aiguilles soyeuses. Ce corps sublime sans altération, pourvu qu'on n'en chauffe que de petites portions à la fois ; il n'est pas acide, mais il se dissout dans une lessive de potasse froide et lui communique une couleur rouge ; les acides le précipitent inaltéré de cette dissolution. La potasse caustique concentrée, avec le concours de l'ébullition, en dégage de l'ammoniaque, la liqueur devient d'un bleu foncé, et les acides y produisent un précipité couleur de kermès.

L'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	56,70	18	56,7
Hydrogène.	3,15	12	3,0
Nitrogène	7,64	2	7,5
Oxygène.	32,51	8	33,0

$= C^{18} H^{12} O^{3} + \ddot{\bar{N}}$. Le stéaroptène donne naissance à ce corps en per-

17

dant 2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène qui se réunissent pour former de l'eau, et le reste se combine avec 1 at. d'acide nitrique. Mais on peut tout aussi bien supposer qu'il soit formé de $C^{18} H^{12} O^5 + \dddot{N}$, et cette supposition expliquerait pourquoi il n'est pas acide et la cause de la couleur qu'il communique à la combinaison qu'il forme avec la potasse.

M. *Delalande* l'appelle *nitro-coumarine* et le considère, d'après la manière ordinaire de la théorie des types de M. *Dumas*, comme étant 1 at. de stéaroptène, dans lequel 2 at. d'hydrogène sont remplacés par 2 at. de nitrogène et 4 at. d'oxygène, qui jouent le même rôle que 2 at. d'hydrogène.

Ce stéaroptène se dissout à l'aide de la chaleur dans une dissolution de chloride antimonique dans l'acide chlorhydrique, en dégageant une multitude de petites bulles de gaz, dont la nature n'a pas été déterminée. La dissolution dépose par le refroidissement des cristaux jaune-citron, qui se décomposent, au contact de l'eau, en oxyde antimonique mélangé de petites aiguilles blanches, qui se séparent en acide chlorhydrique qui reste dans la liqueur. D'après une analyse, ils se composent de 1 at. de stéaroptène et 1 at. de chloride antimonique, d'après la formule $C^{18} H^{14} O^4 \overline{S}b \overline{Cl}^3$, mais l'auteur n'ajoute pas foi à cette analyse. La couleur jaune de la combinaison et les bulles de gaz qui se dégagent pendant sa formation semblent en effet devoir confirmer ses doutes.

CAMPHRE. — M. *Claus* (1) a étudié l'influence des corps halogènes sur le camphre. On sait que le camphre résiste opiniâtrément à leur action. Il a trouvé, en effet, que le camphre réduit en poudre fine et exposé pendant plusieurs semaines, dans une atmosphère de chlore, aux rayons directs du soleil, n'avait pas éprouvé une altération appréciable. En revanche, quand on chauffe un mélange de camphre et de chloride antimonique au bain-marie, il donne lieu à une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement tumultueux de gaz acide chlorhydrique, et se transforme en une masse épaisse d'un brun rouge. On ne trouve dans le compte-rendu de ces expériences aucune indication d'où l'on puisse savoir si la réaction du chloride antimonique a été complète ou non, et, au lieu d'enlever le chloride antimonique avec de l'acide chlorhydrique, pour le séparer du produit de la métamorphose du camphre, il a agité le mélange avec de l'eau, et a traité ensuite le dépôt par l'alcool; mais de cette manière il a mélangé les produits de métamorphose avec l'oxyde antimonique. L'alcool a laissé, après l'évaporation, une masse résineuse aromatique qui n'avait plus l'odeur du camphre et dont la saveur était brûlante. Ce corps a été soumis à la distillation sèche et a produit du gaz acide chlorhydrique et un liquide volatil, oléagineux, d'une odeur agréable et d'une saveur analogue à celle du poivre; les premières por-

(1) Journ. für pr. Chem., XXV, 257.

tions de ce liquide étaient incolores, mais plus tard il était coloré, et le résidu, dans la cornue, était un charbon noir. L'oxyde antimonique, après le traitement par l'alcool, a été repris par l'éther, qui en a extrait une résine et qui a laissé un corps brun-noir insoluble. La dissolution éthérée avait une couleur verte. Il n'a pas fait d'autres expériences sur ce sujet.

M. *Claus* a en outre dissous trois onces de camphre dans une once d'hyperchlorure phosphoreux, et a fait passer un courant de chlore dans cette dissolution. Au commencement, le chlore était vivement absorbé et dégageait une abondance de gaz chlorhydrique tandis que la masse s'échauffait ; peu à peu la réaction est devenue si lente qu'il fallait l'entretenir par une chaleur artificielle. Au bout de vingt-quatre heures, le chlore n'exerçait plus aucune action, la masse était transparente, un peu jaunâtre et visqueuse comme le baume du Canada. Il ajouta de l'eau pour décomposer le chlorure de phosphore, puis il reprit la partie insoluble par du carbonate sodique afin d'en extraire les dernières traces d'acide, et obtint ainsi une masse analogue à de la crème, qu'il lava et sécha dans un courant d'air sec, où elle prit la consistance d'une pommade et devint incolore et transparente ; l'odeur en était agréable et aromatique et la saveur mordicante. Ce corps est neutre et insoluble dans l'eau, mais il communique à cette dernière un aspect analogue à celui de la crème; il est très-soluble dans l'éther. Quand on le tient dans la flamme d'une lampe, il brûle, mais il s'éteint dès qu'on l'en retire. A 100°, il a la consistance de l'huile d'olive; à une température supérieure il se décompose avec dégagement de gaz chlorhydrique, et donne lieu à des huiles chlorées, d'une odeur fort agréable, qui passent à la distillation. Les premiers produits de la distillation sont incolores, puis ils deviennent roses, verts et enfin bruns ; à la fin de l'opération il reste un résidu de charbon dans la cornue. Quand on mélange ce corps avec du surchloride antimonique, il prend une belle couleur pourpre qui ne dure que quelques instants, il passe ensuite au bleu et au contact de l'eau il devient vert.

L'analyse de ce corps a prouvé qu'il contient du chlore qui a remplacé un même nombre d'atomes d'hydrogène; mais comme cette substitution s'est arrêtée à un rapport indéterminé, il en a conclu qu'il était formé d'un mélange de deux combinaisons.

Il a fait passer un courant de chlore dans la combinaison en fusion, jusqu'à ce qu'elle eût la consistance de la cire blanche, après le refroidissement; à cette époque il n'y avait pas encore eu substitution complète de 12 at. d'hydrogène par 12 at. de chlore.

Le brome se comporte de la même manière à l'égard du camphre. L'iode, au contraire, donne lieu à une réaction différente. M. *Claus* mélangea dans une cornue des poids égaux d'iode et de camphre, les laissa réagir l'un sur l'autre pendant quelques jours, puis il soumit le mélange

à la distillation sur un bain de sable. Ce mélange entra en ébullition à 120° et produisit un courant uniforme de gaz iodhydrique, tandis que le point d'ébullition monta peu à peu à 200° et qu'une huile brune, douée d'une grande fluidité, passa dans le récipient. Quand ce dégagement de vapeurs brunes eut cessé, la cornue contenait une masse noire en faible ébullition.

Le produit de la distillation était séparé en deux couches, dont la couche supérieure, qui était la plus considérable, était l'huile brune, et dont la couche inférieure était de l'eau saturée d'acide iodhydrique contenant un excès d'iode.

L'huile brune qui est le produit le plus important de cette opération se compose de trois huiles différentes qui tiennent de l'iode en dissolution et dont on les délivre en les agitant avec du mercure. La couleur brune disparaît et l'on obtient un liquide incolore.

La majeure partie de cette huile est une combinaison nouvelle de carbone et d'hydrogène, sans oxygène, qu'il a appelée *camphine;* une autre partie a reçu le nom de *colophène*, en vertu de sa propriété de réfléchir une lumière bleuâtre après avoir été agitée avec du charbon animal; enfin le troisième produit est une huile volatile électro-négative qu'il a appelée *créosote de camphre.*

Pour séparer ces huiles, on distille l'huile brute, qui contient de l'iode en dissolution, dans une cornue, en ayant soin que la température ne dépasse pas 180°; on obtient ainsi la camphine mélangée avec de l'iode. On change de récipient, on élève la température, et les deux autres corps distillent sous forme d'une huile épaisse, d'un vert brunâtre, et dont l'odeur rappelle la créosote.

La séparation de ces deux dernières huiles s'opère au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrate potassique, qui dissout la créosote de camphre, dont l'odeur disparaît entièrement et qui laisse le colophène.

Colophène. — On purifie le *colophène* par deux distillations successives sur de la chaux anhydre et sur du potassium. Après ce traitement, il présente une huile jaunâtre, épaisse, douée d'un beau chatoiement violet. Il a une saveur douce et une odeur de violettes fort agréable. Le point d'ébullition en est très-élevé. Il s'allume à l'approche d'un corps enflammé et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool étendu, mais il se dissout dans l'alcool concentré, dans l'éther, dans l'essence de térébenthine, dans l'huile de naphte et dans la camphine. Deux gouttes d'huile, dissoutes dans deux gros d'alcool, produisent une liqueur qui réfléchit une lumière bleu-foncé quand on met un peu de charbon animal au fond du flacon. Ce dichroïsme est probablement la cause du nom qui a été donné à ce corps, car M. *Deville* (Rapp. 1841, p. 155) a décrit une huile, qu'il avait obtenue au moyen de l'essence de térébenthine et de l'acide sulfurique et

qui présentait le même dichroïsme ; mais M. *Claus* ne s'est pas embarrassé d'examiner si ces huiles sont identiques ou non. Toutefois on a tort de leur donner le même nom avant de savoir à quoi s'en tenir à cet égard.

Créosote de camphre. — On sépare la *créosote de camphre* de la potasse au moyen d'un acide, puis on la lave, on la sèche et on la distille sur de la chaux vive. Elle est jaunâtre, visqueuse, et partage l'odeur et la saveur de la créosote. Elle est plus légère que l'eau ; elle coagule l'albumine et se dissout dans la potasse caustique. M. *Schweitzer* (1), qui a répété les mêmes expériences, prétend qu'elle est identique avec le carvacrol qu'il a décrit (Rapp. 1842, p. 185) et qu'elle possède exactement la même odeur. Cependant, bien qu'ils aient la même odeur, la créosote de camphre nage sur l'eau et le carvacrol tombe au fond de l'eau, si les données en sont exactes.

Camphine. — On obtient la *camphine* en soumettant à une nouvelle distillation le produit de la distillation de l'huile brute, qui a passé à une température inférieure à 180°, et en ayant soin d'en laisser une partie dans la cornue, qui pourrait contenir un peu de camphre. On agite alors le nouveau produit avec une lessive de potasse concentrée, qui enlève la majeure partie de l'iode ; puis on la distille une couple de fois sur de la chaux potassée, et enfin sur du potassium. Une preuve de sa pureté est que le potassium s'y laisse fondre sans perdre l'éclat métallique, et que le chlore ne la colore ni en rose ni en brun, opération qui ferait découvrir la présence des moindres traces d'iode. Si elle n'est pas pure on la distille derechef sur du potassium.

La camphine est une huile incolore, douée d'une grande fluidité et d'une odeur agréable, qui rappelle à la fois la fleur de muscade et l'essence de térébenthine. La pesanteur spécifique en est 0,827 à 25°, elle bout entre 165° et 170°. Elle distille facilement et sans s'altérer, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool faible, mais elle se dissout dans l'alcool concentré, dans l'éther, dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de naphte. La potasse concentrée et les acides étendus sont sans action sur elle. L'acide sulfurique concentré est sans action à froid, mais il jaunit sous l'influence de la chaleur. L'acide sulfurique de Nordhausen en devient brun, et à chaud il dégage de l'acide sulfureux. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque presque pas à froid. L'acide nitrique fumant, au contraire, l'attaque vivement et lui communique une couleur rouge ; au bout de quelques instants la couleur rouge disparaît, la camphine devient jaune, répand une odeur de cannelle, et dès lors elle est entrée en combinaison avec les éléments de l'acide. Toutes ces propriétés auraient dû être étudiées d'une manière plus approfondie, et auraient con-

(1) Journ. für pr. Chem., xxvi, 118.

duit, sans aucun doute, à des résultats très-intéressants. L'acide chlorhydrique liquide est sans action. Elle absorbe le gaz chlorhydrique en très petite quantité. Le chlore et le brome l'attaquent avec énergie, et dégagent de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique. L'iode est presque sans action, mais il s'y dissout et donne une dissolution qui est d'un brun foncé quand elle est saturée.

L'analyse de la camphine a donné ($C = 76,42$) :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone......	87,29	87,38	18	87,327
Hydrogène.....	12,72	12,85	32	12,675

$= C^9 H^{16}$ ou $C^{18} H^{32}$. La formule de la camphine diffère par conséquent de celle de l'essence de térébenthine, en ce qu'elle contient 1 at. de carbone de moins, en admettant $C^9 H^{16}$. Cette huile a exactement la même composition que l'huile obtenue par M. *Deville*, en faisant agir de l'acide phosphorique anhydre sur l'acide campholique (Rapp. 1842, p. 195), et qu'il a appelé campholène; mais le point d'ébullition de cette dernière est à 135° au lieu de 160° à 170°. M. *Claus* la compare aussi au menthène de M. *Walther* (Rapp. 1839, p. 459, Éd. S.); cependant M. *Walther* lui attribue la formule $C^{20} H^{36}$, mais la composition centésimale est à peu de chose près la même.

Le chlore et le brome se substituent à l'hydrogène dans la camphine. La nouvelle combinaison perd d'autant plus de sa fluidité, qu'elle contient plus du corps halogène; la pesanteur spécifique en est aussi augmentée, mais elle conserve une odeur aromatique analogue à l'essence de térébenthine. La réaction devient plus complète avec le concours des rayons solaires; la combinaison prend une consistance analogue à celle de la térébenthine de Venise, mais elle reste incolore et neutre. L'auteur, qui paraît aveuglément adonné à la théorie des types, a exposé quelques formules à la suite d'analyses faites sur des combinaisons en proportions indéterminées, dans lesquelles le chlore est substitué à l'hydrogène, équivalent pour équivalent.

Amide de camphre. — M. *Laurent* (1) a signalé que, lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'acide camphorique, la liqueur s'échauffe fortement et que l'on obtient par l'évaporation de l'alcool un corps sirupeux, insoluble dans l'eau, inattaquable par l'acide chlorhydrique froid, et qui produit avec l'hydrate potassique du camphorate potassique et de l'ammoniaque. Ce composé n'a pas été analysé. Il est évident qu'il peut être formé de $C^{10} H^{14} \not{N} + C^{10} H^{14} O + \not{N} \not{H}$, ou de $C^{10} H^{14} O^2 + \not{N} \not{H}^2$ (amide).

Fermentolea. — M. *Bley* (2) a poursuivi ses expériences sur les

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 314.
(2) Arch. der Pharm., XXX, 167.

fermentolea, c'est-à-dire sur les huiles qui se forment par la fermentation de plantes fraîches dans l'eau. Il a fait fermenter dans l'eau l'herbe et les fleurs de la millefeuille, et a distillé la masse après la fermentation. Il a séparé ensuite l'huile native bleue, et a extrait avec l'éther ce que l'eau avait pu dissoudre. L'eau éthérée, mélangée avec du sel marin, a fourni une huile volatile en dissolution dans l'éther. Après la distillation de l'éther l'huile formait le résidu. Cette huile est très-différente de l'huile bleue native; l'odeur en est aromatique et vineuse, et la saveur mordicante. Les vapeurs de cette huile irritent fortement les yeux; elle se dissout dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles grasses. M. *Bley* croit qu'elle est engendrée par la fermentation.

Il a fait fermenter de la même manière l'echium vulgare, et a obtenu une huile volatile jaune de vin, plus légère que l'eau, dont l'odeur était analogue à celle des huiles qu'il avait obtenues précédemment, et très-persistante; elle est douée d'une grande valatilité, elle est peu soluble dans l'eau, mais lui en communique l'odeur, et se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther. Avec la potasse caustique elle produit un mélange analogue à un savon.

Les orties ont donné, par le même traitement, sur 46 livres d'orties, $\frac{1}{2}$ once d'une huile volatile exactement semblable aux huiles précédentes, mais dont l'odeur était plus étourdissante.

HUILE DE POMMES DE TERRE OU DE GRAIN. — M. *Kolbe* (1) a examiné quelques échantillons différents d'huiles de grain. Le principe odorant, selon lui, était la même huile que M. *Mulder* a décrite auparavant (et qu'il a appelée huile de blé (Rapp. 1838, p. 323, Éd. S.). Mais il n'y entrait guère que pour un ou deux pour cent, et tout le reste était de l'enanthate éthylique, de l'acide énanthique libre et de l'acide margarique libre qui en composait la majeure partie.

Cette circonstance a déterminé M. *Mulder* (2) à faire de nouvelles expériences sur une huile de grain produite dans une distillerie de Schiedam, dans laquelle il a trouvé en effet une petite quantité d'acide margarique. Il arrive souvent dans les distilleries, lorsqu'on a une préparation de drèche très-concentrée, qu'on ajoute du beurre, pour empêcher la masse de déborder (ou de projeter), et c'est à cela que M. *Mulder* attribue la présence de l'acide margarique dans l'huile de grain. Il a du reste observé que toutes les fois qu'on distille de l'acide énantheux il se forme de l'acide margarique, qu'il a reconnu tant à sa composition qu'au sel sodique qui a la consistance d'une gelée.

M. *Gaultier de Claubry* (3) a examiné l'huile empyreumatique qui se

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 53.
(2) Scheik. Onderzoekingen. 3e Stuck, p. 296.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLIV, 127.



forme dans la préparation d'eau-de-vie de betteraves. A l'état brut elle est identique avec l'huile de pommes de terre et possède la même composition, $C^{10} H^{24} O^{2}$; mais sous l'influence de l'acide sulfurique, elle donne lieu à un mélange composé de quatre huiles volatiles différentes, savoir :

1° $C^{10} H^{22} O^{2}$, une huile incolore qui bout à 96°, qui a une odeur pénétrante et suffocante, et une saveur amère ;

2° $C^{10} H^{22} O$, une huile incolore, insipide, dont l'odeur est éthérée, qui bout à 170° et qui communique une couleur rouge à l'acide sulfurique ;

3° $C^{10} H^{20}$, une huile dont l'odeur rappelle les pommes pourries, qui bout à 160°, qui est insoluble dans l'acide sulfurique et qui ne le colore pas ;

4° $C^{10} H^{22} O^{2}$ (comme le n° 1), une huile qui a une saveur forte sans être amère, dont l'odeur est éthérée, et qui, peut-être, est un mélange des huiles précédentes avec une quatrième huile qu'il n'a pas réussi à séparer.

Il est impossible de calculer l'importance que pourraient avoir ces données sommaires, tant qu'on ne connaît pas les détails de cette recherche. Si l'on considère l'huile de pommes de terre comme un alcool, la première de ces huiles en serait l'aléhyde, la seconde l'éther et la troisième une combinaison analogue à l'huile de vin.

Résines. Baume de copahu. — Dans mon Traité de chimie, 3e éd., t. VII, p. 42, Éd. allemande), j'ai montré que les résines électro-négatives de la térébenthine de Venise se combinent avec les bases salifiables, sans se séparer de l'huile volatile avec laquelle elles sont combinées. On peut, par conséquent, comparer ces corps à des acides copulés dans lesquels la copule n'est pas chassée par les bases. Quand on précipite la combinaison neutre de térébenthine de Venise et de potasse par des sels terreux ou des sels métalliques, on obtient des précipités pulvérulents, dans lesquels l'essence de térébenthine est combinée chimiquement avec le résinate ; on peut les laver, les sécher et les conserver, sans que la présence de l'huile soit mise en évidence par l'odeur. Mais si l'on combine la base avec un acide plus puissant, l'on reproduit le baume primitif avec ses propriétés ordinaires et l'on peut en séparer l'huile par la méthode connue. Les baumes naturels, qui contiennent des résines électro-négatives, semblent partager cette même propriété. On sait depuis long-temps que le baume de copahu donne lieu à une combinaison solide avec la magnésie.

M. *Thierry* (1) a montré que 15 p. de baume de copahu qu'on broie avec 1 p. d'hydrate calcique, et qu'on expose ensuite à un endroit

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., I, 310.

chaud, dissolvent la chaux et donnent lieu, après le refroidissement, à une combinaison solide, sans séparer l'huile; cette combinaison appartient à la même classe de corps que nous venons de mentionner.

RÉSINE COPAL. — M. *Filhol* (1) a fait une recherche sur les résines copals. Il en distingue trois espèces principales, savoir : le copal des Indes orientales, le copal d'Afrique et le copal des Indes occidentales. Le premier est celui qui est le plus répandu dans le commerce; le second est plus rare, et le troisième se trouve à peine dans le commerce, parce qu'étant moins dur il est moins recherché.

Il en a analysé, par la combustion, plusieurs espèces, dont voici les résultats

	C. de Calcutta.	C. de Bombay.	C. de Madagascar.
Carbone	80,66	79,70	79,80
Hydrogène	10,57	9,90	10,78
Oxygène.	8,77	10,40	9,42

Il a également soumis à l'analyse un copal de Calcutta qui, à l'état pulvérulent, avait été exposé pendant un mois dans une étuve où l'air avait libre accès; et un autre qui, à l'état de poudre lévigée, avait été exposé pendant long-temps à l'action de l'air.

	N° 1.	N° 2.
Carbone.	77,05	71,34
Hydrogène.	10,06	9,22
Oxygène.	12,89	19,41

La cause de ces altérations est due, ainsi que l'a montré M. *Unverdorben*, à ce que les résines les moins solubles absorbent de l'oxygène et se convertissent en résines plus solubles. Aussi ces deux échantillons étaient solubles ensuite dans l'alcool anhydre et dans l'éther. M. *Derozier* a utilisé cette propriété pour la préparation du vernis copal; il expose le copal réduit en poudre lévigée à l'action de l'air, jusqu'à ce qu'il se dissolve sans résidu dans l'alcool.

M. *Filhol* a répété à différentes reprises que ses expériences ne s'accordaient point avec celles de M. *Unverdorben* ni avec celles que j'ai citées dans mon Traité de chimie. Cependant les siennes confirment celles de M. *Unverdorben*, mais il n'a pas étudié avec assez de détails les résines qu'il a préparées pour qu'on puisse faire une comparaison exacte de ses résultats avec ceux de M. *Unverdorben*. De petites différences de nuances sont le plus souvent dues au hasard. La différence qui existe entre ses expériences et les miennes tient évidemment à ce que le copal

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., I, 301 et 507.

que j'ai examiné avait été conservé pendant si long-temps qu'il ne contenait plus de résines insolubles.

Il a analysé le copal oriental d'après la méthode de M. *Unverdorben*, et a été conduit aux mêmes résultats que lui.

Pour la *résine alpha* il a trouvé (C = 75,0) :

	Résine isolée.	Résine combinée avec Pb.		
	Trouvé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	76,91	77,12	40	77,18
Hydrogène.	10,13	10,03	62	9,93
Oxygène.	12,96	12,85	5	12,89

Le poids atomique en est 3886,87, et par l'analyse directe du sel plombique il a obtenu 3911.

Deux analyses de la *résine béta* l'ont conduit à la même composition que celle de la résine précédente, d'où il résulte qu'elle en est une modification isomérique. Ainsi le copal n° 1, que nous avons mentionné plus haut, était formé de la résine alpha et de la résine béta, mais le copal n° 2, ne devait plus être du copal, car toutes les autres résines contiennent plus de carbone que les résines alpha et béta. Le caractère distinctif de ces deux résines, ainsi que l'avait signalé M. *Unverdorben*, est que l'alpha-résinate cuivrique est bleu-verdâtre, insoluble dans l'alcool et soluble dans l'éther ; tandis que le béta-résinate est d'un vert pur, et qu'il se dissout même dans l'alcool faible et dans l'éther.

L'analyse de la *résine gamma* lui a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	80,70	40	81,37
Hydrogène.	10,43	62	10,49
Oxygène.	8,87	5	8,14

elle a donné 0,67 p. c. de carbone de moins que la formule ne l'exige.

Néanmoins il déduit de son calcul que cette résine est un degré d'oxydation inférieur du même radical contenu dans les deux précédentes.

Il n'a pas analysé la *résine delta*.

La *résine epsilon* lui a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	81,16	40	83,638
Hydrogène.	10,54	62	10,786
Oxygène.	8,30	2	5,576

mais la théorie a eu le dessus sur l'expérience. Il est évident qu'elle a exactement la même composition qui est représentée par la formule de la résine gamma, et qu'elle est isomérique avec cette dernière. Pour ne pas mettre sous les yeux la différence qui existe entre l'analyse et la théorie, il a donné la formule sans l'accompagner du résultat calculé.

Un copal tendre des Grandes-Indes, qu'il a analysé, a fourni :

Carbone.	85,3
Hydrogène.	11,5
Oxygène.	5,2

Ce copal était une belle résine incolore et transparente, fusible à 100°, peu soluble dans l'alcool anhydre, mais qui se dissolvait facilement et sans résidu dans l'essence de térébenthine (résine dammara ?).

PRINCIPES COLORANTS. ALTÉRATIONS DES COULEURS VÉGÉTALES DANS LE SPECTRE SOLAIRE. — M. *J. Hershell* (1) a fait quelques expériences sur les modifications qu'éprouvent les couleurs végétales exposées à l'action du spectre solaire. Quant au changement de couleur qu'éprouve la résine de gaïac verte à l'extrémité rouge du spectre, et qu'elle éprouve également sous l'influence d'une température élevée, M. *Hershell* a observé que ce changement de vert en jaune dans le spectre n'est pas dû à l'action des rayons calorifiques qui accompagnent les rayons rouges, mais à celle de la lumière rouge elle-même, soit seule, soit combinée à celle des rayons calorifiques ; car le changement de couleur est le plus complet à l'endroit où les rayons rouges ont le plus d'intensité, tandis qu'il est plus faible à mesure qu'on se rapproche de l'extrémité du spectre, et annulé en dehors du spectre, où l'intensité des rayons calorifiques est la plus grande.

Les détails de ses nombreuses expériences n'ont pas encore été publiés, de sorte que j'aurai l'occasion de revenir plus tard sur ce sujet. Voici toutefois les résultats généraux :

La lumière détruit entièrement la couleur végétale (il a opéré principalement sur les principes colorants des corolles et sur ceux des feuilles), ou bien elle donne lieu à une autre couleur ; ce changement est dû, ou bien à une modification chimique du principe colorant, ou bien à ce que la couleur est détruite et qu'il en reste une autre à la place.

L'action du spectre ne s'exerce qu'entre les limites des rayons lumineux, et est nulle en dehors de l'extrémité violette et en dehors de l'extrémité rouge.

Chaque couleur éprouve le changement le plus grand par les rayons qui en sont la couleur complémentaire. Ainsi le jaune et l'orange sont détruits le plus rapidement par les rayons bleus, et le bleu par les rayons rouges, oranges ou jaunes.

INDIGO. ESSAI DE SA PURETÉ. — M. *Schlumberger* (2) a communiqué quelques expériences destinées à déterminer, au moyen du chlorure de chaux, la quantité de bleu d'indigo pur contenue dans l'indigo du

(1) Phil. Mag., XXI, 225.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 217.

commerce. Ce travail est plutôt du ressort de la technologie, de sorte que je me bornerai à renvoyer au mémoire pour les détails.

L'auteur prétend que cet essai mérite toute confiance. S'il en était ainsi réellement, ce serait assez curieux, car le chlore agit sur tous les éléments de l'indigo brut. L'avantage de cet essai ne peut être attribué qu'à la plus grande rapidité avec laquelle la réaction s'exerce sur le bleu d'indigo.

M. *Dana* (1) a proposé une autre méthode, qui consiste à faire bouillir l'indigo avec du carbonate sodique, et à ajouter de temps à autre du chlorure stanneux, à précipiter la dissolution claire par du bichromate potassique, à filtrer, laver le précipité avec de l'acide chlorhydrique étendu, qui enlève l'hydrate chromique, et à le sécher; on pèse ensuite l'indigo, on le réduit en cendres, et l'on soustrait ces dernières de son poids. L'emploi de l'alcali caustique dans cet essai a l'avantage de maintenir en dissolution l'indigo bleu tant qu'il y a du chlorure stanneux dissous, et l'on peut laver la partie insoluble avec une dissolution de chlorure stanneux dans l'alcali, parce qu'alors l'oxyde stannique reste dissous quand on ajoute le chromate et que l'oxyde chromique et le bleu d'indigo seul se précipitent.

Purification du bleu d'indigo. — M. *Fritzsche* (2) a indiqué une méthode pour purifier le bleu d'indigo qui semble surpasser toutes les autres méthodes qui ont été employées jusqu'à présent pour obtenir ce corps à un état de pureté chimique parfait. Voici en quoi elle consiste:

On introduit 1 p. d'indigo brut réduit en poudre et 1 p. de sucre de raisin dans un flacon qui peut contenir 40 p. d'eau; on remplit le flacon à la moitié avec de l'alcool bouillant, puis on achève de le remplir avec une dissolution concentrée de 1 ½ p. de soude caustique et une quantité d'alcool égale à la première; on le bouche bien et on l'abandonne à lui-même. Au bout de quelque temps le liquide prend une couleur rouge jaunâtre si foncé qu'il ne laisse plus passer la lumière, sauf sur les bords. L'alcali détermine une métamorphose du sucre de raisin, en vertu de laquelle l'oxyde indéneux se combine avec de l'hydrogène pour former de l'oxyde isaténeux, qui se dissout dans la soude. Quand cette réaction est terminée et que la liqueur s'est clarifiée, on décante la partie claire au moyen d'un siphon. Cette dissolution a la propriété de ne pas précipiter l'oxyde indéneux au moment où il se reproduit, comme cela arrive avec des dissolutions aqueuses; mais elle présente successivement toutes les nuances de rouge, violet et bleu, et l'oxyde indéneux se dépose peu à peu sous l'influence de l'air en paillettes cristallines dont la grandeur dépend de la rapidité avec laquelle s'opère l'absorption d'oxy-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, p. 398.
(2) Ibid., XXVIII, 16.

gène. Plus cette absorption est lente, plus les paillettes deviennent grandes. Tous les autres principes de l'indigo brut, que la soude a dissous, restent dissous dans le liquide. Lorsque l'oxyde isaténeux est converti en entier en oxyde indéneux, on jette ce dernier sur un filtre, on le lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau pour enlever un peu d'apoglucate sodique, qui se forme aux dépens du sucre et qui est insoluble dans l'alcool.

Si l'on avait une méthode sûre d'enlever par des lavages la combinaison de soude et d'oxyde isaténeux à la partie de l'indigo qui est insoluble, cette opération serait l'essai le plus sûr et le plus simple pour déterminer la valeur commerciale de l'indigo brut, et M. *Fritzche* espère la rendre applicable à ce but.

M. *Marchand* a répété cette opération, et a confirmé les avantages qu'offre cette méthode de purification de l'indigo; mais il croit que, pour atteindre une pureté absolue, il faudrait soumettre l'oxyde indéneux une seconde fois au même traitement.

BROMANILOIDE. — M. *Fritzsche* (1) a fait de nouvelles expériences sur l'action du brome sur l'aniline ($C^{12}\ H^{8} + NH^{3}$; Rapp. 1841, p. 174). Quand on mélange une dissolution aqueuse d'un sel anilique avec une dissolution saturée de brome dans l'eau, un précipité cristallin et rougeâtre se dépose et l'odeur du brome disparaît. On rajoute une nouvelle quantité de la dissolution de brome, jusqu'à ce que l'odeur ne disparaisse plus, puis l'on décante le liquide et on lave le précipité.

La couleur rouge de la masse sèche est due à la présence d'une matière étrangère, dont il faut séparer la nouvelle combinaison, qui a été désignée par *bromaniloïde*, en la soumettant à la distillation. Dans ce but on souffle une petite boule dans un tube à réaction qu'on courbe à angle droit au milieu; on introduit ensuite la poudre dans la boule, puis l'on enfonce le tube dans un bain de sable, de manière que la matière dans le tube soit beaucoup au-dessous de la surface du sable, parceque sans cette précaution la matière grimperait le long du verre et colorerait le produit de la distillation. On chauffe ensuite à la chaleur convenable pour volatiliser la bromaniloïde, qui passe à la distillation et qui se prend en masse cristalline par le refroidissement; elle doit être purifiée ultérieurement par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant.

On obtient le même corps quand on mélange de l'aniline et du brome sans employer de l'eau; le mélange s'échauffe, dégage des vapeurs d'acide bromhydrique et se prend ensuite en masse cristalline; cependant pour rendre la réaction du brome complète, on arrose la masse avec de l'alcool, et on rajoute du brome petit à petit, jusqu'à ce que l'odeur

(1) Bulletin phys., math. de l'Académie de Saint-Pétersbourg, I, 29.



n'en disparaisse plus. Le produit est un précipité cristallin gris-verdâtre, qu'on lave avec de l'alcool froid et qu'on purifie ensuite par des cristallisations dans l'alcool bouillant, sans le soumettre à une distillation préalable.

La bromaniloïde forme des aiguilles incolores et brillantes qui se laissent aisément reduire en poudre ; elle fond à 117° et se réduit en un liquide clair et transparent, qui entre en ébullition à 300°, qui distille sans altération et qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle est complétement neutre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. La potasse caustique bouillante ne l'attaque pas. Elle se dissout dans l'acide sulfurique chaud et cristallise par le refroidissement ; la partie qui reste en dissolution en est précipitée par l'eau à l'état cristallin. Quand on les fait bouillir ensemble elle se décompose et l'acide devient rouge-pourpre. L'acide nitrique concentré la détruit par l'ébullition.

L'analyse de la bromaniloïde a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	22,27	12	22,16
Hydrogène . .	1,21	8	1,23
Nitrogène . . .	4,72	2	4,36
Brome.	71,89	6	72,25
	100,09		

M. *Fritzsche* en déduit la formule $C^{12} H^{8} + \overline{N}\,\overline{Br}^{3}$, qui offre peu de probabilité.

ACIDE NITROINDIGOTIQUE. — M. *Marchand* (1) a soumis l'acide nitroïndigotique (l'acide anilique de M. *Dumas*, Rapp. 1842, p. 234) à un nouvel examen, et a constaté l'exactitude de la formule de M. *Dumas*. Toutefois les expériences de M. *Marchand* prouvent que l'acide cristallisé contient 3 at. d'eau, dont deux sont chassés à 120° ; mais l'on ne peut pas obtenir un résultat très-précis, parce que l'acide lui-même commence à se volatiliser à cette température. Pour déterminer avec précision l'eau qu'il renferme, il a analysé soit l'acide séché à 230°, soit l'acide cristallisé, séché à la température ordinaire, et a obtenu pour le premier la formule $C^{14} H^{8} O^{4} \ddot{\overline{N}} + \dot{\overline{H}}$ et pour le second $C^{14} H^{8} O^{4} \ddot{\overline{N}} + 3\dot{\overline{H}}$. Il perd aussi les 2 at. d'eau, quand on l'expose pendant long-temps à un courant d'air sec.

M. *Marchand* a étudié plusieurs sels de cet acide.

Le *sel potassique* s'obtient quand on dissout l'acide dans un excès de

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 385.

potasse caustique et qu'on évapore. Si l'acide n'est pas parfaitement pur, la liqueur potassique devient brune; mais l'on obtient cependant, après l'évaporation, le sel potassique pur en beaux cristaux jaunes, qu'il faut laver avec de l'eau froide pour enlever l'excès de potasse. A l'état de pureté il possède une composition constante et renferme 21,33 p. 100 de potasse, c'est-à-dire 1 at. de potasse sur 1 at. d'acide. Ce sel est anhydre, il se dissout difficilement dans l'eau froide et mieux dans l'eau bouillante et dans l'alcool. — L'acide sulfurique précipite de l'acide nitroïndigotique d'un blanc pur, quand on en verse dans la lessive de potasse et dans les eaux de lavage.

Le *sel ammonique* donne de beaux cristaux jaunes qui sont anhydres. Sous l'influence d'une douce chaleur il perd d'abord l'ammoniaque, et l'acide sublime ensuite.

Pour se procurer le *sel barytique*, on dissout l'acide dans l'eau bouillante, on sature la dissolution avec du carbonate barytique et l'on filtre la liqueur bouillante, qui dépose le sel par le refroidissement, en faisceaux d'aiguilles déliées. Quand l'acide n'est pas pur, le carbonate barytique qui ne se dissout pas entraîne avec lui un sel impur et coloré qui retient des principes étrangers avec une grande opiniâtreté. Ce sel contient 5 at. d'eau de cristallisation; il en perd 4 sous l'influence de la chaleur, mais il en conserve un atome, même à 400°. Les 5 atomes d'eau représentent 15,23 p. 100 dont 12,67 p. 100 peuvent être chassés; le sel séché contient 3,46 p. 100 d'eau.

Quand on chauffe le sel au rouge obscur, il se décompose instantanément en se boursouflant considérablement, mais sans détonation ni production de lumière, et laisse une masse charbonneuse pyrophorique qui prend feu à l'air, qui brûle et qui laisse du carbonate barytique. Si l'on ne pousse pas la chaleur assez fortement pour décomposer le sel, mais qu'on la maintienne élevée pendant long-temps, la moitié de l'acide sublime et laisse un sel basique. On obtient ce même sel basique quand on fait bouillir la dissolution de l'acide avec un excès d'hydrate barytique, ou bien quand on précipite la dissolution saturée et bouillante du sel neutre par l'ammonique caustique. Il est composé de 1 at. d'acide, 2 at. de baryte, 41,14 p. 100, et 5 at. d'eau, 12,09 p. 100.

Le *sel argentique*, précipité à froid, forme un magma jaune et épais. Il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement en aiguilles jaune-paille groupées en étoiles. Il brunit à la lumière du soleil. Quand on le chauffe il foisonne et forme une végétation d'un gris foncé (probablement du parcyanure argentique) qui laisse l'argent à l'état métallique après la calcination. Il ne contient pas d'eau.

Nous verrons plus bas que la salicine, suivant M. *Marchand*, peut donner lieu à de l'acide nitroïndigotique.

SULFITES DOUBLES D'OXYDE INDÉNIQUE ET D'ALCALIS. — M. *Lau-*

rent (1) a communiqué de nouvelles expériences sur les métamorphoses de l'indigo.

L'oxyde indénique (composé formé de 1 at. de bleu d'indigo et de 2 at. d'oxygène, l'isatine de M. *Laurent*, Rapport 1842, p. 237) ne se combine pas avec l'acide sulfureux, soit qu'on le fasse agir à l'état de gaz, soit à l'état de dissolution concentrée dans l'eau ; mais si l'on combine préalablement l'oxyde indénique avec la potasse et qu'on fasse passer un courant d'acide sulfureux dans la dissolution, ou bien si l'on fait bouillir de l'oxyde indénique dans du bisulfite potassique jusqu'à ce que ce dernier en soit saturé et qu'on évapore, on obtient un sel double formé de sulfite potassique et de sulfite indénique qui cristallise = $C^{16} H^{10} N^2 O^4 \ddot{S} + \dot{K} \ddot{S}$ ou bien $\ddot{\overline{I}}v\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$.

Les autres alcalis et les alcalis terreux donnent aussi lieu à une combinaison analogue, mais les autres bases ne forment pas de composés semblables. M. *Laurent*, tout en ayant une idée très-juste sur la composition de ces sels, les a embrouillés dans une nomenclature confuse ; il les a appelés *isatosulfites*, comme s'ils renfermaient un acide différent de l'acide sulfureux.

Le *sel potassique* cristallise par le refroidissement en longues lames d'un jaune pâle et brillantes, et par l'évaporation spontanée en prismes bien définis, qui appartiennent, selon lui, à un système cristallin particulier, que M. *Neumann* a appelé système diclinométrique. Ce sel contient 14,8 p. 100 d'eau ou 5 at., dont 3 at. sont chassés à 100° et dont les deux autres persistent dans le sel jusqu'à une température élevée. Il entre en demi-fusion et se boursoufle. Il prend une couleur jaune plus foncée quand il perd les 3 premiers atomes d'eau, et la perte des deux autres le rend rouge-orange. A une température supérieure il noircit et produit un corps oléagineux, épais et rouge, qui passe à la distillation et qui donne une masse amorphe par la solidification. Il est assez soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, et se dissout mieux dans l'alcool chaud. Les dissolutions en sont jaunes et neutres. Quand on mélange la dissolution de ce sel, avec de l'acide chlorhydrique, le sel se décompose, la liqueur devient rouge, l'oxyde indénique se dépose peu à peu à l'état cristallin et l'acide sulfureux est mis en liberté dans la liqueur. Si l'on opère de même sur une dissolution bouillante, l'oxyde indénique se précipite immédiatement et l'acide sulfureux se dégage à l'état gazeux. Une addition d'ammoniaque à la dissolution de ce sel la décompose aussi ; la liqueur prend une couleur d'acajou et contient du sulfite potassique, du sulfite ammonique et une dissolution d'oxyde indénique dans l'ammoniaque. Quand on verse du sulfhydrate ammonique dans une dissolution de ce sel très-concentrée

(1) Revue scientifique et industrielle, x, 269, et Journ. für pr. Chem., XXVI, 123.

et bouillante, la couleur en devient plus foncée et elle dépose par le refroidissement un corps cristallin jaunâtre que M. *Laurent* croit être de l'oxyde isaténique ($C^{16}H^{12}N^2O^4$). Les corps halogènes convertissent l'acide sulfureux en acide sulfurique et produisent les modifications connues de l'oxyde indénique. L'acétate plombique et le nitrate plombique précipitent un mélange d'oxyde indénique et de sulfite.

Le *sel ammonique* se forme quand on dissout de l'oxyde indénique dans du bisulfite ammonique jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé. Il cristallise en tables rhomboïdales d'un jaune pâle, peu solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'eau bouillante. Un excès d'ammoniaque ne sépare pas l'oxyde indénique de l'acide sulfureux, ni même avec le concours de l'ébullition; l'acide chlorhydrique le décompose moins facilement que le sel potassique. Les cristaux sont anhydres.

L'oxyde indénique ne se dissout pas dans le sulfite potassique neutre, mais le sulfite sodique neutre le dissout. Il se dissout aussi à l'acide de l'ébullition dans le phosphite sodique et la nouvelle combinaison cristallise en aiguilles quand on évapore la dissolution dans le vide. L'oxyde indénique se sépare de ces deux sels lorsqu'on chasse l'acide sulfureux par un acide plus fort.

On obtient d'autres combinaisons analogues, quand on combine d'autres produits de métamorphoses de l'indigo, qui contiennent des corps halogènes, avec l'acide sulfureux et la potasse.

Ainsi, par exemple, quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans du chlorisatate potassique (Rapp. 1840, p. 241) et qu'on évapore la dissolution, on obtient un sel jaune-pâle cristallisé en aiguilles plates peu solubles dans l'eau froide. Ce sel est une combinaison correspondante, dans laquelle la chlorisatine forme un sel double avec l'acide sulfureux et la potasse, contenant 1 at. de chacun de ces éléments et point d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir la bichlorisatine avec du bisulfite potassique, elle donne aussi lieu à une combinaison qui cristallise en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante, et qui contient 1 at. des deux sels simples.

Quand on fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de bibromisatate potassique, un sel double jaune se précipite; ce sel est peu soluble dans l'eau et renferme 1 at. de sulfite bibromisatique et 1 at. de sulfite potassique.

Les combinaisons que nous venons d'énumérer tendent à faire croire que ces produits de métamorphoses contiennent des oxydes organiques combinés avec un chlorure carbonique qui fait fonction de copule, ainsi que je l'ai dit dans le rapport précédent, p. 252. M. *Laurent* a désigné ces combinaisons par ***chlorisatosulfites***, ***chlorisatanésulfites*** et ***bromisatanésulfites***.

OXYDE SUSISATÉNEUX. — Dans le Rapport précédent, p. 240, j'ai mentionné un acide susisaténeux que M. *Erdmann* avait obtenu en traitant l'oxyde indéneux par le sulfhydrate ammonique. M. *Laurent* a préparé le même corps d'une manière différente, en faisant bouillir de l'oxysulfure isaténique (sulfésathyde, L., $C^{16}H^{12}N^2O^4 + C^{16}H^{12}N^2S^4$) avec du bisulfite ammonique. Il a obtenu ainsi une poudre blanche qui cristallise de sa dissolution dans l'alcool bouillant en aiguilles microscopiques. Les résultats de l'analyse coïncident exactement avec ceux de M. *Erdmann* (qui n'ont point été mentionnés par M. *Laurent*) et conduisent à la formule $C^{16}H^{12}N^2O^2$. M. *Erdmann* a appelé cette combinaison *isatyde* et M. *Laurent* l'a désignée par *isatane*.

ACIDE SULFISATÉNIQUE. — Si, au contraire, on traite l'oxysulfure isaténique à froid par du bisulfite ammonique, on obtient, entre autres produits, résultant de la décomposition de l'oxysulfure, et dont plusieurs sont insolubles dans la liqueur, un sel qui reste dissous, et que l'on se procure plus facilement quand on dissout l'oxysulfure dans un peu d'alcool et qu'on fait bouillir cette dissolution avec du bisulfite ammonique, jusqu'à ce que le tout soit dissous et qu'il se soit formé un précipité grisâtre. On sépare ce précipité par le filtre et l'on évapore la liqueur presque à siccité, puis on redissout le résidu dans l'eau; on filtre et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée; le sel se dépose peu à peu en grandes tables rectangulaires. S'il ne cristallisait pas, on l'évaporerait à siccité, on le dissoudrait dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise en prismes déliés; puis on le ferait cristalliser de nouveau dans l'eau.

Les cristaux sont d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Traités par l'acide chlorhydrique, ils ne dégagent point d'acide sulfureux, et la dissolution ne produit pas de précipité avec cet acide. Le chlore ne met point d'acide sulfurique en liberté et ne produit pas de précipité, mais le sel cristallise ensuite en aiguilles au lieu de cristalliser en tables. Il ne donne pas de précipité avec les sels des terres alcalines, ni avec les sels aluminiques, plombiques ou argentiques. Il contient 2 at. d'eau qui sont chassés à 100°.

L'analyse de ce sel a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	38,9	16	38,7
Hydrogène . .	4,1	20	4,0
Nitrogène. . .	10,8	4	11,2
Soufre	14,2	2	13,0
Oxygène . . .	24,6	8	25,8
Eau.	7,4	2	7,3

M. *Laurent* le considère comme le sel ammonique d'un acide auquel il

donne le nom singulier d'*acide sulfisataneux*, et dont il appelle les sels des *sulfisatanites*. Il représente le sel ammonique par la formule $C^{16}H^{12}N^{2}O^{3}\ddot{S} + N\dot{H}^{4}\ddot{S} + 2\dot{H}$; le premier terme de cette formule représente l'oxyde susisaténeux, l'isatane de M. *Laurent* ; de là le nom qu'il lui a donné.

Quand on verse une dissolution alcoolique de chlorure platinique dans la dissolution alcoolique de ce sel, tant qu'il se forme un précipité de chlorure ammonico-platinique, qu'on filtre la liqueur et qu'on précipite l'excès de chlorure platinique par l'hydrogène sulfuré, on obtient après l'évaporation de la liqueur claire l'acide hydraté cristallisé en aiguilles plates.

Les réactions que donne le sel ammonique avec l'acide chlorhydrique et le chlore prouvent d'une manière évidente que cet acide n'est pas un acide sulfureux copulé, dont nous ne connaissons pas d'exemple jusqu'à présent (1).

La formule la plus vraisemblable au moyen de laquelle on peut représenter la composition de cet acide est $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}\ddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, c'est-à-dire de le supposer formé d'un acide sulfurique copulé, dont la copule est du sulfite isaténeux. Nous possédons plusieurs exemples d'acides sulfuriques copulés de ce genre; d'après cela on pourrait l'appeler acide sulfisaténique. Si l'on découvre plus tard l'existence d'acides hyposulfuriques copulés, qui sont inconnus jusqu'à présent, ces acides présenteront évidemment un exemple d'un acide hyposulfurique copulé dans lequel la copule sera l'oxyde isaténeux.

Acide sulforosindénique. — Quand on fait bouillir l'oxyde rosindénique (l'indine $C^{32}H^{24}N^{4}O^{4}$, de M. *Laurent*) avec de l'alcool et du bisulfite ammonique, il donne lieu à un sel correspondant au précédent, qui contient un acide sulfurique copulé, que l'acide chlorhydrique ne décompose pas. Il n'a du reste pas été étudié.

Combinaisons de l'oxyde indénique avec les bases. — On sait depuis fort long-temps que l'oxyde indénique se combine avec la potasse et produit une dissolution d'un violet foncé qui s'altère promptement, parce que l'oxyde isaténique s'empare des éléments de 1 at. d'eau et qu'il forme de l'isaténate potassique ($\dot{K} + C^{16}H^{12}N^{2}O^{5}$). La combinaison avec l'ammonique est plus stable. L'oxyde indénique se dissout dans l'ammoniaque, la colore en carmin foncé et en est précipité sans altération par les acides. Si l'on verse une dissolution de nitrate argen-

(1) Dans le Rapport 1841, p. 205, il a été question d'un acide sulfosulféthylique, dont la composition peut bien être représentée de cette manière, mais il est cependant plus probable d'admettre que le corps acide soit de l'acide sulfurique.

tique dans cette dissolution alcaline, on obtient un précipité rouge carmin, composé, suivant M. *Laurent* de 1 at. d'oxyde indénique et de 1 at. d'oxyde argentique $= \dot{Ag}\,\overset{....}{I}$. On peut aussi préparer cette combinaison en ajoutant un excès d'ammoniaque à la dissolution de l'un des sulfites doubles avec l'oxyde indénique, dont il a été question plus haut, et précipitant par le nitrate argentique, ou bien en précipitant le sel double immédiatement par le nitrate argentique et reprenant le précipité par l'ammoniaque.

La combinaison d'oxyde indénique et d'oxyde argentique est insoluble dans l'ammoniaque et se précipite en poudre cristalline d'un beau rouge carmin quand on emploie un excès d'ammoniaque à sa préparation; une moins grande quantité d'ammoniaque, au contraire, la fournit à un état gélatineux et d'une couleur de rouille. La composition est cependant la même dans les deux cas. Il est à regretter qu'on n'ait pas essayé de séparer, à l'aide de la chaleur, 1 at. d'eau de cette combinaison sans en changer du reste la composition, parce que cette circonstance aurait résolu la question, si importante pour la connaissance exacte de l'indène et de ses dérivés, que j'ai soulevée dans le Rapport précédent, p. 239, et qui consiste à savoir si l'oxyde indénique n'est point composé de $C^{16}H^{10}N^{2}O^{3} + \dot{H}$.

L'oxyde indénique produit aussi une combinaison rose analogue avec l'ammoniaque et le chlorure stanneux, et qui est une combinaison d'oxyde indénique et d'oxyde stanneux.

Quand on soumet la chlorisatine et la bromisatine au même traitement, elles produisent avec l'oxyde argentique des combinaisons rouges ou violettes.

HÉMATOXYLINE. — M. *Erdmann* (1) a fait une recherche approfondie sur l'hématoxyline (l'hématine de M. Chevreul). On la retire, comme l'on sait, de l'extrait aqueux du bois de Campêche, mais l'on abrège considérablement la préparation en employant l'extrait de bois de Campêche qu'on trouve dans le commerce. On réduit cet extrait en poudre, on le mélange avec du sable quartzeux pour empêcher qu'il ne s'agglutine et on l'épuise avec de l'éther. Ce dernier dissout l'hématoxyline et deux autres principes qui lui communiquent une couleur brune. On distille l'éther jusqu'à ce que le résidu ait la consistance d'un sirop, on étend ce résidu avec de l'eau privée d'air par l'ébullition et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée; elle dépose des cristaux au bout d'une couple de jours. On décante l'eau-mère, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, qu'on rajoute à l'eau-mère, qui fournit de nouveaux cristaux par l'évaporation.

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 193.

On peut obtenir ainsi une quantité d'hématoxyline égale au quart du poids de l'extrait employé.

Ce corps appartient à la même classe de matières colorantes que celles qui sont renfermées dans les lichens ; il est lui-même incolore, et se colore seulement sous l'influence de l'air, quand il est combiné avec des bases et particulièrement avec l'ammoniaque.

L'hématoxyline cristallise en prismes quadrangulaires droits de quelques lignes de long et brillants. M. *Erdmann* a publié un dessin de ces cristaux et une description cristallographique faite par M. *Wolff*; ils semblent appartenir au système tétragonal. La couleur de ces cristaux varie, selon l'épaisseur, du jaune-paille au jaune de miel. La saveur en est forte et rappelle le jus de réglisse; elle n'est ni amère ni astringente. Quand on la chauffe elle se décompose sans sublimer; elle ne produit pas trace d'ammoniaque à la distillation sèche et laisse un résidu charbonneux abondant. Elle se dissout difficilement et en très-petite quantité dans l'eau froide, la dissolution saturée est jaune-paille. L'eau bouillante la dissout en plus grande abondance; la dissolution est jaune et dépose par le refroidissement la majeure partie de ce qui s'était dissous. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dépose de ces dissolutions à l'état cristallisé, pourvu qu'elles contiennent de l'eau. Dans le cas contraire, quand l'eau de cristallisation nécessaire manque, elle prend une consistance gommeuse. Exposée à la lumière solaire, elle rougit à la surface, même dans un tube de verre fermé à la lampe; mais l'altération ne pénètre qu'à une petite profondeur. La dissolution aqueuse jaunit à la lumière, mais elle ne devient pas rouge. L'air atmosphérique pur est sans action; mais, s'il est mélangé avec des traces très-minimes d'ammoniaque, l'hématoxyline rougit, qu'elle soit en cristaux ou en dissolution, et elle absorbe de l'oxygène. On ne peut guère éviter qu'elle ne rougisse dans un laboratoire, où il y a le plus souvent des vapeurs ammoniacales; elle rougit quand on souffle sur elle de la fumée de tabac. Elle se colore également par la filtration, en vertu du carbonate calcique que contient le papier. Une dissolution qui a été colorée de cette manière dépose des cristaux bruns, mais on peut lui rendre la couleur primitive en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur.

M. *Erdmann* a analysé l'hématoxyline séchée à 109° dans le vide et a obtenu (C = 75,00) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	63,47	40	63,66
Hydrogène . . .	4,68	34	4,50
Oxygène	31,85	15	31,84

Il paraît que la formule $C^{40} H^{34} O^{15}$ ne se laisse pas réduire à un nombre d'atomes moins considérable, mais nous reviendrons sur ce sujet plus bas.

On n'a pas réussi à contrôler le poids atomique, que donne la formule, par l'analyse de combinaisons déterminées d'hématoxyline avec des bases. Mais l'hématoxyline se combine avec l'eau, et les cristaux qu'elle donne contiennent de l'eau de cristallisation qui a été déterminée. L'hématoxyline qui se dépose d'une dissolution bouillante et saturée, qui refroidit lentement dans un flacon bouché, forme des croûtes de cristaux grenus, qui sont beaucoup plus sensibles à l'action de la lumière que ceux qui ont été décrits plus haut. Ces cristaux contiennent 6,6 p. 100 d'eau; cette quantité d'eau, qui a été déterminée soit par la dessiccation à 120°, soit par l'analyse par combustion de cristaux séchés dans le vide à la température ordinaire, contient un cinquième de l'oxygène renfermé dans l'hématoxyline avec laquelle elle est combinée. Par conséquent, si cette dernière renferme 15 at. d'oxygène, la quantité d'eau qui est combinée avec elle, représente 3 at. Les prismes droits, au contraire, qui se déposent pendant l'évaporation spontanée, contiennent 16,03 p. 100 d'eau ou 8 at.; ils s'effleurissent dans le vide sur de l'acide sulfurique, et perdent 5 at. d'eau; l'hématoxyline en cristaux grenus ne perd pas d'eau dans cette circonstance. La coïncidence que présentent ces rapports d'atomes semble confirmer l'exactitude de la formule de l'hématoxyline.

Les acides, s'ils sont étendus, n'exercent qu'une faible action sur l'hématoxyline. Ils la dissolvent; la dissolution est rouge, mais l'hématoxyline s'en dépose de nouveau en cristaux jaunes. L'acide sulfurique concentré la dissout et prend une couleur jaune-brunâtre; mais, si on mélange immédiatement la dissolution avec de l'eau, on peut s'assurer, au moyen de la réaction de la potasse, que l'hématoxyline n'a pas encore subi d'altération. Si on les laisse long-temps en contact et surtout si l'on élève la température, alors, après avoir étendu d'eau, la potasse en précipite une matière brune, insoluble dans l'eau. Quand on chauffe davantage, l'eau en précipite une matière brune, insoluble dans l'acide étendu et qui se redissout par des lavages à l'eau pure. L'acide nitrique détruit l'hématoxyline, même à froid, et donne une dissolution jaune qui dépose des cristaux d'acide oxalique. L'acide chromique la détruit et donne lieu à un dégagement de gaz abondant. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution d'hématoxyline, cette dernière se convertit en une masse d'un jaune-brun foncé et soluble dans l'eau.

L'hématoxyline forme avec les bases des combinaisons incolores ou jaunâtres; mais il faut avoir soin d'exclure complétement l'oxygène, car ces combinaisons absorbent l'oxygène avec la plus grande avidité et prennent une couleur bleu-pâle d'abord, puis bleu-foncé et enfin rouge-brunâtre. L'eau de baryte privée d'air produit, dans une dissolution d'hématoxyline, également privée d'air, un précipité blanc, qui passe par

toutes ces nuances dès qu'il rencontre de l'air; et si l'on extrait ensuite la baryte par un acide, l'on n'obtient plus d'hématoxyline, mais un produit de métamorphose de cette dernière. Il ne se forme pas d'acide carbonique dans cette réaction.

La potasse communique à une dissolution d'hématoxyline une couleur violette, qui passe successivement au pourpre, puis au jaune-brunâtre et finalement au brun-sale. M. *Erdmann* a essayé en vain d'arrêter ces altérations à des époques déterminées, pour examiner les produits intermédiaires; mais elles poursuivent constamment toutes ces phases, parce qu'on ne peut jamais exclure l'air d'une manière absolue.

Quand on mélange une dissolution d'hématoxyline dans l'alcool anhydre avec une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, la liqueur bleuit à l'air et dépose ensuite des flocons d'un bleu foncé.

Le dernier produit brun se dissout dans l'eau quand on sature l'alcali par de l'acide acétique, et peut être précipité de cette dissolution par le sulfate cuivrique, mais il prend une consistance mucilagineuse qui empêche de le laver complètement.

Lorsqu'on mélange du chlorure barytique avec de l'hématoxyline, il devient rouge et dépose quelque temps après un précipité rouge. Une dissolution d'alun devient rouge sans produire de précipité; l'alun de fer donne un faible précipité noir-violacé.

L'acétate plombique, tant neutre que basique, produit avec l'hématoxyline un précipité blanc, qui bleuit à l'air; par les lavages et la dessiccation il devient bleu-foncé, et ne contient pas d'acide carbonique.

Le chlorure stanneux donne un précipité rose qui conserve cette couleur. Les sels cuivriques produisent un précipité gris-verdâtre sale, qui passe ensuite au bleu pur; la dessiccation le convertit en une masse bronzée douée de l'éclat métallique.

L'hématoxyline réduit plusieurs métaux. L'oxyde plombique devient bleu dans une dissolution d'hématoxyline, ensuite il devient gris et renferme du plomb réduit. Les oxydes de mercure se réduisent de la même manière, et les dissolutions d'or et d'argent déposent peu à peu le métal.

HÉMATÉINE. — Quand on dissout l'hématoxyline dans de l'ammoniaque caustique, on obtient une dissolution rose, qui absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et qui prend peu à peu une couleur rouge de plus en plus foncée. Au commencement l'hématoxyline se dissout dans l'ammoniaque, une petite portion s'altère immédiatement, mais la majeure partie reste dans la dissolution sous forme de combinaison avec l'ammoniaque. Si l'on abandonne une semblable dissolution, qui ne contient pas d'ammoniaque en excès, bien qu'elle en ait l'odeur, à l'évaporation spontanée dans une capsule très-plate, et s l'on ajoute de temps à autre un peu

d'ammoniaque, de manière à en entretenir un faible excès, elle absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, la couleur fonce de plus en plus et enfin elle devient rouge-cerise foncé, presque noire. Dans cette opération, il se forme un corps électro-négatif rouge-foncé, que M. *Erdmann* a appelé *hématéine*, qui se combine avec l'ammoniaque et cristallise en petits grains, qu'on lave avec de l'eau froide et qu'on exprime dans du papier à filtre. L'eau-mère en produit encore un peu si l'on continue d'ajouter de l'ammoniaque; mais si l'on n'en ajoute pas, elle se réduit par la dessiccation en une masse vert-noirâtre, douée de l'éclat métallique et rouge par transmission.

Si l'on redissout dans l'eau la combinaison d'hématéine et d'ammoniaque et si l'on ajoute de l'acide acétique, on obtient un précipité d'hématéine rouge-brun, qui ressemble à de l'oxyde ferrique. Quand il a été lavé et qu'il est sec il est vert noirâtre et a un éclat métallique. La poudre en est rouge-brun et prend une couleur rouge d'autant plus belle qu'on la réduit en poudre plus fine.

L'hématéine est peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout mieux dans l'eau bouillante et ne s'en dépose pas par le refroidissement. Pendant l'évaporation elle forme à la surface une pellicule noir-verdâtre, qui tombe au fond de temps à autre; et quand la dissolution est très-concentrée, il s'y forme de petits grains cristallins. Ordinairement elle se gélatinise vers la fin de l'évaporation, mais l'on sent des grains cristallins dans son intérieur quand on l'agite. Au microscope ils paraissent être formés de petites écailles rouges. L'alcool ne la dissout guère mieux à chaud qu'à froid et prend une couleur rouge-brun. L'éther n'en dissout qu'une très-faible quantité et se colore en jaune.

Elle se décompose sous l'influence de la chaleur. La potasse la dissout et prend une couleur bleue, qui passe rapidement au brun; avec l'ammoniaque elle donne une dissolution d'un magnifique rouge pourpre.

L'acide nitrique la dissout et se colore en rouge, mais la dissolution ne tarde pas à devenir jaune. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique, la dissolution est rouge et devient jaune quand on l'étend d'eau. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une couleur brune; l'eau en précipite une poudre brune. Elle est moins soluble dans l'acide acétique que dans les acides minéraux.

L'analyse élémentaire de l'hématéine a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	62,65	40	62,66	20	62,504
Hydrogène .	4,16	30	3,91	16	4,160
Oxygène. . .	33,19	16	33,43	8	33,336

La combinaison d'*hématéine* et d'*ammoniaque*, forme de petits cristaux grenus d'un noir violacé, qu'on exprime pour en séparer l'eau-

mère, et qu'on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Ils ne perdent pas d'ammoniaque si on les a bien pressés dans du papier à filtre ; mais si on les met dans le vide tandis qu'ils sont humides, ils perdent l'ammoniaque avec l'eau et il ne reste finalement que de l'hématéine. Quand on évapore dans l'air et à la température ordinaire une dissolution de cette combinaison, il ne reste, comme nous avons vu, que de l'hématéine. Cette combinaison se dissout facilement dans l'eau et produit une dissolution d'un rouge-pourpre foncé. D'après l'analyse elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	56,26	40	56,29
Hydrogène . .	5,17	44	5,15
Nitrogène. . .	6,82	4	6,64
Oxygène . . .	31,75	17	31,92

M. *Erdmann* déduit de ces résultats la formule $2\bar{N}\dot{\bar{H}}^{4} + C^{40}H^{28}O^{15}$ pour la combinaison ammoniacale et $C^{40}H^{28}O^{15} + \dot{\bar{H}}$ pour l'hématéine.

Quand on considère attentivement ces rapports, on ne comprend pas pourquoi l'hématéine ne se combine qu'avec 1 at. d'eau, tandis qu'elle exige 2 at. d'ammoniaque pour en être saturée. Cette circonstance tend à faire croire que ce que l'on a envisagé comme 1 at. d'hémateine en forme réellement 2, et que l'hématéine libre qui a été analysée renferme aussi 2 at. d'eau. Dans cette supposition l'hématéine serait composée de $C^{20}H^{14}O^{7} + \dot{\bar{H}}$, formule qui s'accorde parfaitement avec l'analyse, comme on peut le voir d'après le calcul que j'ai ajouté, et que M. *Erdmann* approuve aussi. La composition du sel ammonique doit être représentée dès lors par la formule $2\bar{N}\dot{\bar{H}}^{4}C^{20}H^{14}O^{7} + \dot{\bar{H}}$; on connaît déjà d'autres combinaisons de ce genre avec de l'eau de cristallisation. Cet atome d'eau doit réellement exister dans la combinaison, car le résultat des analyses oscille peu, et aucune analyse n'a fourni une quantité de carbone qui approchât de celle qu'exigerait l'absence de cet atome d'eau. Il est encore possible que le sel contienne 2 at. d'eau, dont l'un soit chassé par la dessiccation dans le vide, tandis que l'autre persiste dans la combinaison.

Si l'on applique ces considérations à l'hématoxyline, on voit que celle-ci, à l'état anhydre, est probablement composée de $C^{20}H^{16}O^{7}$, et que l'hématoxyline qui a été analysée renfermait $2C^{20}H^{16}O^{7} + \dot{\bar{H}}$. D'après cela l'hématoxyline peut se combiner avec 9 atomes d'eau, dont 5 at. s'échappent par l'efflorescence dans le vide, dont 3 at. sont chassés sous l'influence d'une température élevée, et dont le dernier atome ne peut être enlevé sans entraîner la destruction de l'hématoxyline, comme cela arrive dans plusieurs autres cas.

En admettant que cette opinion sur la composition de ces corps soit exacte, il en résulte que l'hématoxyline se convertit en hématéine colorée, en vertu d'une simple oxydation de 1 équivalent d'hydrogène, aux dépens de l'air; de cette manière le radical $C^{20} H^{16}$ donne lieu au radical $C^{20} H^{14}$. Ici le rapport est le même que lorsque l'oxyde isaténeux (indigo réduit) perd 1 équivalent d'hydrogène à l'air et se convertit en oxyde indéneux (bleu d'indigo); le radical $C^{16} H^{12} N^{2}$ se réduit à $C^{16} H^{10} N^{2}$. M. *Erdmann* a observé que, lorsqu'on dissout de l'hématéine dans de l'acide chlorhydrique et qu'on plonge du zinc dans la dissolution, la quantité d'hydrogène qui se dégage est sensiblement plus faible que celle qui est mise en liberté par l'oxydation du zinc, et que, quand la couleur de l'hématéine est réduite à celle que possède une dissolution d'hématoxyline dans l'acide chlorhydrique, on obtient, par l'addition d'un alcali, une combinaison d'oxyde zincique et d'hématoxyline peu ou point colorée, qui se précipite et qui subit à l'air les modifications de couleurs accoutumées. Il a trouvé d'un autre côté que l'hydrogène sulfuré ne convertit point l'hématéine en hématoxyline, bien qu'elle en soit décolorée. La cause en est, comme pour le principe colorant de l'orseille (Rapport 1842, p. 223), que l'hydrogène sulfuré se combine avec l'hématéine et forme un composé moins coloré, dont il se sépare de nouveau par l'évaporation et laisse l'hématéine inaltérée.

Les analyses de la combinaison d'hématéine et d'oxyde plombique, préparée par la précipitation de la combinaison ammonique par l'acétate plombique neutre, ont donné des résultats variables; l'hématéine se combine avec une proportion d'oxyde plombique plus considérable que celle qui correspond à l'oxyde ammonique dont elle a été séparée. On n'a jamais pu obtenir des combinaisons identiques, et elles se décomposaient constamment par les lavages. Du reste, la dissolution de la combinaison d'hématéine et d'oxyde ammonique produit, avec les sels terreux et les sels métalliques, des précipités analogues à ceux que forme l'hématoxyline, dès que l'air a commencé à agir, et ils continuent à se modifier peu à peu jusqu'à ce qu'enfin ils deviennent bruns.

Il est à désirer que l'auteur distingué de cette recherche, pour compléter l'histoire de l'hématoxyline, examine de près les vues que j'ai émises sur la composition de ces corps, et qu'après avoir étudié la première métamorphose de l'hématoxyline en hématéine, il étende aussi ses investigations sur le corps brun soluble dans l'eau, qui est le dernier produit qui se combine avec les bases et qui est probablement une combinaison plus stable. Les recherches de M. *Kane* sur les métamorphoses des principes colorants des lichens montrent que la science a encore beaucoup à gagner par des expériences de ce genre.

LÉCANORINE. — M. *Schunk* (1) a extrait de différentes espèces de li-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 157.

chens, lecanora, variolaria et autres, un principe colorant semblable au précédent et qu'il a appelé *lécanorine*. Pour l'obtenir on pulvérise les lichens, on les épuise avec de l'éther et l'on sépare l'éther par la distillation qui laisse un résidu vert-jaunâtre. On reprend ce résidu à plusieurs reprises par de petites quantités d'éther, jusqu'à ce qu'il devienne presque incolore ; alors on le fait bouillir avec de l'eau, on dissout le résidu dans l'alcool bouillant, après l'avoir fait sécher préalablement, et il se dépose par le refroidissement en aiguilles parfaitement blanches et groupées en étoiles.

M. *Schunk* en a fait huit analyses qui s'accordent très-bien entre elles et d'après lesquelles la lécanorine est composée de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	60,009	18	60,045
Hydrogène.	4,455	16	4,455
Oxygène.	55,536	8	55,524

La formule en est probablement $C^{18} H^{14} O^{7} + \dot{H}$. M. *Schunk* a calculé ses analyses d'après un poids atomique trop élevé pour le carbone, et a été conduit à la formule $C^{18} H^{18} O^{8}$. Quand on emploie un poids atomique trop fort pour le carbone, il doit arriver souvent que la quantité réelle d'hydrogène, qui en est tout à fait indépendante, tombe entre deux formules rapprochées, mais ne s'accorde ni avec l'une ni avec l'autre. C'est ce qui arrive dans ce cas, si l'on admet pour le carbone 75,82 au lieu de 75,12 ; le résultat calculé de l'hydrogène est trop faible pour s'accorder avec 18 at. et trop fort pour 16. J'ai répété le calcul d'une de ces analyses qui, sur 0,445 de lécanorine, avait fourni 0,978 d'acide carbonique et 0,1785 d'eau, résultats qui s'accordent exactement avec le calcul développé plus haut. La lécanorine ne diffère de l'hématoxyline que par deux atomes de carbone que cette dernière contient de plus qu'elle.

Orcine. — La lécanorine se combine avec les bases sans en être modifiée. Elle se dissout dans un alcali et en est précipitée sans altération par l'eau ; mais si l'on fait bouillir la combinaison, la base se carbonate et la liqueur prend une saveur sucrée et contient ensuite de l'orcine en dissolution.

On peut bien observer cette réaction au moyen d'eau de baryte qu'on sature à froid avec de la lécanorine ; quand on porte la dissolution filtrée à l'ébullition, en ayant soin d'exclure l'oxygène, elle se trouble, le carbonate barytique se précipite, et la liqueur filtrée fournit par l'évaporation de l'orcine cristallisée.

Cette métamorphose est très-simple. L'orcine, d'après l'analyse de M. *Schunk*, dont on ne connaît pas les détails, est $C^{16} H^{22} O^{7}$; cette formule diffère notablement des résultats des analyses de M. *Dumas* et

de M. *Will* (Rapp. 1850, p. 321, 325); cette différence prouve, d'une manière évidente, que l'on n'est point encore d'accord sur la composition de l'orcine.

Si nous admettons que la formule de M. *Schunk* soit exacte, la réaction suivante explique la formation de l'orcine au moyen de la lécanorine, qui est $C^{18} H^{14} O^7 + \dot{H}$. 2 at. de carbone se convertissent en acide carbonique aux dépens de 4 at. d'eau, l'acide carbonique se combine avec la base et l'hydrogène avec les éléments restants de la lécanorine; d'où il résulte $C^{16} H^{22} O^7$, qui est l'orcine.

PSEUDÉRYTHRINE. — Il a aussi retiré de ces lichens la pseudérythrine de M. *Heeren*, ou l'érythrine de M. *Kane* (Rapp. 1841, p. 283), et a été conduit par l'analyse, à la même formule que M. *Kane*, savoir : $C^5 H^6 O^2$; toutefois, le résultat de M. *Schunk* s'accorde beaucoup mieux avec le calcul que celui de M. *Kane*.

M. *Schunk* a trouvé en outre, dans l'extrait éthéré de ces lichens, une matière particulière qu'on en retire au moyen de l'alcool; la dissolution alcoolique la dépose en aiguilles soyeuses. Elle rougit le tournesol; elle forme des combinaisons avec les alcalis et en est précipitée par les acides. Elle est insoluble dans l'éther et renferme 61,68 à 62,15 p. 100 de carbone, 5,5 à 5,89 p. 100 d'hydrogène et 32,82 à 31,96 p. 100 d'oxygène.

CURCUMINE. — M. *Vogel* jeune (1) a fait une recherche sur la matière colorante du curcuma. On peut l'extraire de la racine de plusieurs manières différentes.

La méthode la plus simple consiste à faire bouillir la racine pulvérisée avec une dissolution aqueuse d'hydrate potassique, à filtrer et à précipiter la curcumine par un acide qui sature l'alcali. Une autre méthode consiste à extraire d'abord la gomme et les extraits en la faisant bouillir dans l'eau, à traiter le résidu par de l'alcool bouillant à 80 p. 100, à distiller l'alcool, sécher le résidu, et à en extraire la curcumine avec de l'éther; on distille ensuite la dissolution éthérée jusqu'à siccité. La curcumine que fournit cette opération est encore souillée par une huile volatile qui lui communique de l'odeur. Pour la séparer, on redissout la curcumine dans l'alcool et l'on précipite par une dissolution alcoolique d'acétate plombique; on obtient ainsi une poudre jaune, composée de curcumine et d'oxyde plombique, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on décompose dans l'eau par l'hydrogène sulfuré; on jette le tout sur un filtre, on exprime la masse, on la sèche et on la traite par l'éther qui dissout la curcumine et laisse le sulfure plombique. Après l'évaporation de l'éther reste la curcumine en masse amorphe, incolore, transparente et d'une couleur brun-cannelle, qui prend par la pulvérisation une couleur jaune d'autant plus belle que la poudre en est plus fine. On n'a pas

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., II, 20.

pû l'obtenir à l'état cristallisé. Elle fond à 40° ; quand on l'allume elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse, et laisse un résidu de charbon qui se consume sans laisser un résidu de cendre. La distillation sèche la décompose. La lumière solaire en fait pâlir la couleur et la rend enfin d'un jaune-blanchâtre. Elle est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ; les alcalis et les bases salifiables se combinent avec elle et produisent des combinaisons qui sont brunes quand la base est en excès, circonstance sur laquelle repose l'emploi du papier de curcuma comme réactif. On n'a pas pu obtenir avec l'oxyde plombique une combinaison en proportions invariables ; celles qu'on a préparées contenaient constamment entre 43,67 et 56,63 p. 100 d'oxyde plombique. Les acides concentrés la dissolvent et prennent une couleur cramoisi-foncé ; l'eau la précipite inaltérée de ces dissolutions. L'acide nitrique la décompose avec énergie et la convertit en une résine jaune et un corps soluble dans l'eau. La curcumine qui a été brunie par l'acide borique devient bleue par la potasse.

L'analyse de la curcumine a fourni :

Carbone.	69,501
Hydrogène	7,460
Oxygène.	23,039

Mais n'ayant pas réussi à en déterminer le poids atomique, il n'y a pas eu lieu à calculer une formule.

Tournesol en drapeaux. — M. *Joly* (1) a donné une description de la préparation du tournesol en drapeaux, qui n'est autre chose que des morceaux de toile plongés dans le suc exprimé de croton tinctorium, L. ou chrozophora tinctoria, Juss., et qu'on expose ensuite, quand ils sont secs, aux vapeurs ammoniacales qui se dégagent du fumier de cheval. La couleur bleue s'altère facilement et passe au rouge. Les acides le rougissent plus lentement que le tournesol, et ensuite il ne redevient pas bleu par les alcalis. La préparation de cette espèce de tournesol est le gagne-pain d'une contrée de la France méridionale (Grand-Gallargues). On l'emploie en Hollande, mais l'on ne sait pas exactement pour quel but.

Matières propres a certains végétaux. — Salicine. — Dans le Rapport 1839, p. 478 et 496, Ed. S., j'ai mentionné des recherches analytiques sur la salicine, faites par MM. *Piria*, *Erdmann* et *Marchand*, *Mulder* et *Liebig*, à la suite desquelles chacun de ces chimistes a adopté une formule différente pour représenter la composition de la salicine, qui toutes péchaient en quelques points, et dont celle de M. *Liebig* s'ac-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., VI, 111.

cordait le mieux avec les métamorphoses de la salicine. Ce corps a été l'objet de nouvelles investigations.

M. *Gerhardt* (1) a analysé la salicine par la combustion dans l'oxygène et a obtenu le résultat suivant (C = 75,00) :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone.	55,28	55,24	42	55,269
Hydrogène. . . .	6,50	6,53	56	6,131
Oxygène.	38,22	38,25	22	38,600

qui diffère de la composition établie par M. *Liebig* par 1 équivalent d'hydrogène. M. *Liebig* admet que la salicine est composée de :

1 at. d'hydrate de salirétine.	$= 30\,C + 30\,H + 8\,O$
et 2 at. de sucre de raisin	$= 12\,C + 28\,H + 14\,O$
	$42\,C + 58\,H + 22\,O$

Comment l'analyse peut-elle donner 0,4 p. 100 d'hydrogène de plus, sans donner en même temps un excès de 3,2 p. 100 d'oxygène ? Cette question prouve, de la manière la plus évidente, que cette composition ne peut pas être exacte ; l'analyse qui a conduit à 56 at. d'hydrogène a donné 0,4 p. 100 d'hydrogène de trop, et celle qui a conduit à 58 atomes d'hydrogène en a donné 0,195 p. 100 de moins que le calcul ne l'exige ; par conséquent, si les résultats numériques de l'analyse sont exacts, il faut nécessairement que la formule contienne des nombres d'atomes différents de ceux qui ont été admis.

M. *Gerhardt* a trouvé que la salicine produit par la fusion avec l'hydrate potassique de l'hyperspiréate potassique ; mais il faut avoir soin d'employer un excès de salicine et continuer à chauffer modérément jusqu'à ce que la masse, qui devient brune d'abord, soit redevenue blanche. Si la potasse est en excès, on obtient, selon lui, du spiréate potassique et une résine brune, qui ne se convertit que très difficilement en hyperspiréate potassique. On dissout ensuite la masse fondue dans l'eau, on la sursature avec de l'acide chlorhydrique, et l'on place le vase qui contient le mélange dans l'eau froide : l'acide se dépose en masse cristalline et doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. L'analyse de cet acide a conduit à la formule $C^{14}H^{10}O^{5} + \dot{H}$.

Avant de continuer l'exposition de ces expériences, je dois faire quelques observations sur la nomenclature de ces acides. L'acide spiréique a été appelé, en premier lieu, *hydrure de spiroyle* par M. *Lœwig*, parce qu'il le considérait comme un hydracide dont le radical contenait de l'oxygène. M. *Piria* a montré ensuite qu'on peut obtenir l'acide spiréi-

(1) Journ. für pr. Chem.. XXV, 255 et XXVII, 84.

que au moyen de la salicine, et en a changé le nom en ***hydrure de salicyle***, dénomination qui est encore en usage actuellement chez les chimistes français et chez quelques chimistes allemands.

Cette dénomination est condamnable sous tous les rapports, car, ou tous les acides oxygénés sont des hydracides, ou bien aucun d'eux n'est un hydracide. Tant qu'on sera porté à considérer les acides libres comme des combinaisons d'un oxacide avec de l'eau, faisant fonction de base, on devra aussi envisager l'acide spiréique comme une combinaison de ce genre. Celui qui admet à la fois de l'acide sulfurique hydraté et un hydrure de salicyle, c'est-à-dire un hydracide de la forme de $C^{14} H^{10} O^4 + \bar{H}$, raisonne d'une manière inconséquente. D'un autre côté, si l'acide spiréique est un acide hydraté, il est isomère avec l'acide benzoïque, et renferme, comme ce dernier, un radical composé de $C^{14} H^{10}$, qui ne peut ni ne doit être désigné par le nom de benzoïle; mais on ne peut pas non plus lui donner le nom de salicyle, car quelle que soit la composition de la salicine, on ne peut pas admettre qu'elle contienne le radical $C^{14} H^{10}$. La salicine n'est pas la seule substance qui produise des combinaisons de ce radical avec l'oxygène, plusieurs autres corps donnent lieu à des combinaisons semblables : il n'y a donc aucune raison d'en faire dériver la dénomination de salix. L'acide spiréique, au contraire, se rencontre tout formé dans la nature, dans la spirea ulmaria, et il est à la fois plus naturel et plus en harmonie avec nos usages de faire dériver le nom du radical du nom de cette plante. Je propose en conséquence de désigner ce radical par ***spiryle;*** l'acide spiréique, $C^{14} H^{10} O^3$, par ***acide spiryleux ;*** et l'acide hyperspiréique, $C^{14} H^{10} O^4$, par ***acide spirylique***; je ferai usage de ces noms à l'avenir.

HYDRATE PHÉNIQUE. — M. *Gerhardt* a trouvé, en outre, que le spirylate ammonique, soumis à la distillation sèche, dégage de l'ammoniaque, qu'il devient acide, se boursoufle, et qu'il fournit à la distillation un corps huileux épais, tandis qu'il donne lieu à un sublimé de carbonate ammonique. Ce corps huileux est l'hydrate de phényle de M. *Laurent* (Rapport 1842, p. 295); M. *Gerhardt* lui a donné le nom de ***phénol***. L'analyse de ce corps l'a conduit à la même formule $C^{12} H^{12} O^2$, signalée auparavant par M. *Laurent*, et il jouit des mêmes propriétés que M. *Laurent* a énumérées.

On peut aussi obtenir l'hydrate phénique par la distillation sèche de l'acide spirylique, mélangé préalablement avec du verre pilé.

L'acide spirylique, suivant M. *Gerhardt*, donne lieu à une vive réaction quand on le mélange avec de l'acide nitrique fumant, et produit une masse résineuse rouge-jaunâtre, dont on enlève l'acide nitrique par des lavages et qu'on fait ensuite bouillir avec de l'eau, qui en extrait de l'acide nitro-indigotique. Il a analysé ce produit et a été conduit à la formule ordinaire $C^{14} H^{10} N^2 O^{10}$, c'est-à-dire $C^{14} H^8 O^4 + \dot{\bar{H}} \dddot{N}$, qui est

celle de l'acide nitro-indigotique. On voit de là que l'acide spirylique doit se décomposer de deux manières différentes, pour donner lieu à la résine et à l'acide nitro-indigotique ; car la formation de ce dernier est due à la séparation d'un atome d'eau de l'acide spirylique, réaction analogue à celle qui donne naissance à d'autres acides analogues, tels que l'acide nitro-cinnamique et l'acide nitro-benzoïque (dans lequel le radical de la copule est aussi $C^{14}H^{10}$, mais où il est combiné avec 2 atomes d'oxygène de moins) ; et il est probable que si, dans sa préparation, on observe les précautions que M. *Mitscherlich* a indiquées à l'égard de la formation de l'acide nitro-cinnamique (Rapport 1841, p. 107), on n'obtiendrait que de l'acide nitro-indigotique.

M. *Gerhardt* envisage cet acide comme identique avec l'acide nitro-salicylique de M. *Piria* (Rapport 1839, p. 492. Éd. S.) ; mais l'analyse de M. *Piria* s'accorde avec l'acide nitro-picrique, avec lequel M. *Gerhardt* compare aussi son acide nitro-indigotique, bien que son analyse ne coïncide pas avec cet acide, qui contient 2 atomes d'oxygène de plus.

Quand on traite l'acide spirylique par le brome, il forme une masse résineuse ; l'eau bouillante extrait de cette dernière un nouvel acide, qui se dépose par le refroidissement en poudre cristalline, très-soluble dans l'alcool. La dissolution alcoolique le dépose par l'évaporation en cristaux assez grands. D'après une analyse, un peu vague, de M. *Gerhardt*, il est composé de $C^{14}H^{10}Br^{2}O^{6} = C^{14}H^{10}O^{4} + \dot{H}\,\dot{B}r$, formule qui représente un acide hypobromeux copulé, dans lequel la copule est la même que celle de l'acide nitro-indigotique.

Il a aussi fait une nouvelle analyse de la salirétine, qui a donné des résultats très-différents de ceux de *M. Piria*. Je vais les mettre en regard l'une et l'autre.

	Piria.	Gerhardt.
Carbone. . . .	72,95	76,5
Hydrogène. . .	5,75	9,3
Oxygène. . . .	21,30	17,2

M. *Marchand* (1) a aussi fait de nouvelles recherches sur la composition de la salicine. Il en a fait lui-même cinq analyses, et M. *Erdmann* en a fait une sur sa demande ; il a calculé, en outre, onze analyses, soit de lui, soit de MM. *Erdmann*, *Piria*, *Otto* et *Mulder*, en employant le poids atomique modifié du carbone. La quantité de carbone la plus considérable qu'il avait obtenue dans une de ces anciennes analyses était 54,76 p. 100, et la quantité la plus faible d'une analyse de M. *Mulder* était 54,13. La moyenne de ces 17 analyses coïncide avec la composition théorique suivante :

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 391.

	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	28	54,72
Hydrogène.. .	38	6,19
Oxygène.. . .	15	39,09

Ces 17 analyses, exécutées par différents chimistes, ont donné par conséquent au moins $\frac{1}{2}$ p. 100 de carbone de moins que M. *Gerhardt* n'a trouvé dans les deux analyses qu'il a faites. Qui a raison? Est-ce M. *Gerhardt*, qui a opéré la combustion dans le gaz oxygène ; ou bien est-ce que ce sont les autres chimistes qui ont employé de l'oxyde cuivrique?

Si l'on transpose la formule de M. *Marchand*, $C^{28} H^{38} O^{15}$, d'une manière analogue à celle que j'ai indiquée à l'égard de l'hématoxyline, et qu'on la représente par $2 C^{14} H^{18} O^{7} + \dot{H}$, on peut en déduire toutes les métamorphoses de la salicine avec une grande facilité. Dans cette supposition, l'acide spiryleux devient $C^{14} H^{10} O^{3}$ et résulte de la perte de 4 at. d'eau de $C^{14} H^{18} O^{7}$, et la salicine, au lieu d'avoir un poids atomique très-élevé et une composition compliquée, se réduit à être l'oxyde d'un radical composé $= C^{14} H^{18}$, qui, avec raison, devra être désigné par *salicyle* (1) si ces vues se réalisent par la suite.

M. *Marchand* a aussi préparé de l'acide spirylique au moyen de salicine et d'hydrate potassique ; mais il recommande de prendre un grand excès d'hydrate potassique, 5 p., par exemple, sur 1 p. de salicine, de chauffer le mélange dans une grande capsule d'argent, d'agiter continuellement, et d'arrêter l'opération avant que le dégagement du gaz ait entièrement cessé et que la masse soit devenue complétement blanche. Il a constaté également que l'acide qui se forme par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide spirylique est de l'acide nitroïndigotique, et que celui-ci se convertit en acide nitropicrique, sous l'influence d'une addition d'acide nitrique.

Amygdaline amorphe. — M. *Neumann* (2) a confirmé les données de M. *Winkler* à l'égard de la préparation d'amygdaline au moyen de l'extrait alcoolique de l'écorce de putier (*prunus padus*), qui la produit sous forme d'un résidu gommeux, et au moyen des feuilles du laurier-cerise. Il a dissous dans l'eau l'extrait alcoolique de l'écorce, et a

(1) Pour arriver à un résultat décisif sur la composition de la salicine, il faut nécessairement avoir recours à l'analyse de la combinaison plombique, qui, suivant M. *Piria* et MM. *Erdmann* et *Marchand*, contient une quantité déterminée d'oxyde plombique (63,35 p. 100 environ), et dont on peut séparer la salicine inaltérée. $2 \dot{P}b + C^{14} H^{18} O^{7}$ contient 62,6 p. 100 d'oxyde plombique, mais en même temps moins de carbone que l'analyse de M. *Piria* ne lui en a donné.

(2) Buchner's Repert., Z. B., xxv, 360.

fait digérer cette dissolution avec de l'oxyde plombique (précipité par la potasse); après cela il a décomposé la liqueur avec de l'hydrogène sulfuré, évaporé jusqu'à consistance d'extrait, redissous dans l'alcool et précipité l'amygdaline en mélangeant la dissolution avec un volume égal d'éther; l'amygdaline se sépare sous forme d'un sirop épais. Soumise à la distillation avec de l'émulsine, elle produit une eau d'amandes amères, qui contient de l'acide cyanhydrique. Avec l'hydrate barytique elle produit de l'amygdalate barytique.

Élatérine. — M. *Zwenger* (1) a analysé l'élatérine. Pour la préparer on fait bouillir l'élatérine avec de l'alcool, on sépare la moitié de l'alcool par la distillation et l'on précipite l'élatérine par l'eau. Le précipité séché vert-blanchâtre doit être ensuite repris par l'éther jusqu'à ce qu'il devienne blanc; puis on le dissout dans l'alcool anhydre, qui dépose l'élatérine par une évaporation lente, dans un vase long et étroit, en tables hexagones brillantes et incolores. L'élatérine fond à 200° sans perdre de son poids, et produit en se solidifiant une masse fendillée amorphe, jaunâtre et transparente. A l'approche d'un corps enflammé elle s'allume et brûle avec une flamme fuligineuse; elle n'est pas volatile. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. Les acides étendus ne la dissolvent pas. L'acide sulfurique la dissout et prend une couleur rouge; l'eau en précipite une matière brune. L'acide nitrique bouillant la dissout facilement, mais l'eau la précipite de cette dissolution. Elle ne contient pas de nitrogène.

L'analyse élémentaire de l'élatérine a donné (C = 75,815):

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone.	69,485	69,292	20	69,170
Hydrogène. . .	8,225	8,208	28	7,971
Oxygène. . . .	22,290	22,500	5	22,859

Les nombres d'atomes n'ont d'autre but que de montrer qu'ils s'accordent avec l'analyse. On n'a pas pu en déterminer le poids atomique.

Linine. — M. *Pagenstecher* (2) a ajouté de nouveaux détails sur la linine, dont il a été question dans le Rapport 1841, p. 182. On extrait avec de l'alcool anhydre la racine sèche pulvérisée de linum catharticum, on ramène la dissolution à un moindre volume par la distillation, et l'on reprend le résidu par l'eau qui sépare la linine mélangée avec une résine et de la chlorophylle. Quand on traite ensuite le mélange par l'acide acétique, ce dernier en extrait la linine, qu'on précipite de cette dissolution par l'eau. La linine qu'on obtient ainsi est une poudre jaune-brunâtre clair, qu'on lave avec de l'alcool à 25 ou 30 p. 100,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 359.
(2) Buchner's Repert., Z. R., XXVI, 313.

jusqu'à ce qu'elle devienne blanche ; alors on la redissout dans de l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement à l'état pulvérulent. L'eau-mère la laisse après l'évaporation sous forme d'un vernis qui devient blanc au contact de l'eau. Plus tard (1) il a indiqué un autre procédé d'extraction qui consiste à mélanger l'extrait alcoolique de linine avec une dissolution d'acétate plombique, à ajouter de l'ammoniaque, à évaporer à siccité et à extraire la linine du résidu, au moyen de l'éther qui fournit la linine pure après l'évaporation. Cette préparation repose sur la propriété de la linine de ne pas se combiner avec l'oxyde plombique, tandis que toutes les autres matières qui l'accompagnent dans l'extrait alcoolique forment des combinaisons insolubles dans l'éther. Il pourrait se faire, cependant, que la linine obtenue par ce procédé contînt de l'oléate plombique. La dissolution de linine dans l'acide acétique, évaporée à une basse température, dépose de la linine qui présente des traces de cristallisation. Elle fond entre 115° et 120°. L'eau bouillante en prend le goût et se trouble par le refroidissement. L'ammoniaque la dissout et se colore en jaune, en vertu d'une altération progressive qu'elle détermine. La potasse et la soude produisent la même réaction.

SYRINGINE. — M. *Meillet* (2) a confirmé l'existence de la syringine (lilacine), découverte par M. *Bernay* (Rapport 1842, p. 266). Il l'a extraite des feuilles et des capsules des graines.

ONONINE. — M. *Reinsch* (3) a découvert dans la racine d'ononis spinosa une matière propre cristallisée, qu'il a appelée *ononine*. On extrait la racine avec de l'alcool chaud; on filtre l'extrait chaud, qui présente un chatoiement bleu ; on le ramène par la distillation à consistance sirupeuse et l'on reprend le sirop épais par l'eau, pour en extraire les matières solubles dans ce liquide. On traite ensuite le résidu par l'éther pour enlever la résine, la graisse et la substance chatoyante ; puis par de l'alcool à 60 p. 100, qui enlève encore quelques matières étrangères et laisse une poudre d'un brun clair. Celle-ci se dissout dans l'alcool bouillant, et la dissolution dépose par le refroidissement des cristaux confus, d'un blanc sale, qui sont l'ononine. L'eau-mère en produit encore un peu par l'évaporation. Pour purifier ces cristaux on les pulvérise et on les traite avec de l'alcool froid à 70 p. 100, qui dissout un peu d'ononine et un résidu de la matière douce-amère dont il a été question p. 221, et qui laisse une poudre jaune, qu'on dissout dans de l'alcool bouillant auquel on ajoute du charbon animal, et l'on continue à faire bouillir le mélange pendant quelque temps. On jette ensuite la liqueur bouillante sur un filtre ; elle dépose l'ononine par le refroidissement en aiguilles

(1) Buchner's Repert., Z. R., XXIX, 216.
(2) Journ. de Ch. et de Pharm., I, 25.
(3) Buchner's Repert., Z. R., XXVI, 12, et XXVIII, 18.

cristallines blanches, et en fournit encore un peu après la distillation de l'eau-mère.

L'ononine cristallisée forme des aiguilles déliées incolores, qui, au microscope, paraissent être des prismes quadrangulaires. La saveur en est douceâtre, mais elle ne se fait sentir qu'après quelques instants. Elle fond facilement et cristallise par le refroidissement; quand on la chauffe, une petite portion sublime, mais la majeure partie se décompose par la distillation sèche; elle brûle avec une flamme fuligineuse et ne laisse pas de cendre. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther. L'alcool la dissout et l'eau la précipite de cette dissolution en poudre cristalline. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et lui communique une couleur jaune, qui ne tarde pas à devenir rouge-clair, puis rouge-cerise foncé. L'eau précipite de cette dissolution une matière brune, et en dégage une odeur aromatique. L'acide nitrique la dissout d'abord sans l'altérer; mais sous l'influence de la chaleur il se forme de l'acide oxalique, une matière amère et un acide particulier. L'acide chlorhydrique est sans action à froid; quand on chauffe jusqu'à l'ébullition, l'ononine se rassemble en une masse jaune, qui par une ébullition prolongée se réduit en une poudre cristalline. La potasse caustique ne la dissout qu'à l'aide de la chaleur et la dépose de nouveau en aiguilles cristallines par le refroidissement; quand la dissolution est très-concentrée, elle se prend en masse cristalline en refroidissant. L'eau en sépare l'ononine en aiguilles cristallines.

NIGELLINE. — M. *Reinsch* (1) a en outre découvert une autre matière extractive particulière dans la graine de nigella sativa, qu'il a appelée *nigelline*. Pour la préparer on épuise les graines pilées avec de l'alcool de 80 p. 100, et l'on chasse ensuite la plus grande partie de l'alcool par la distillation. Le résidu forme deux couches : une huile qui réfléchit une lumière bleu-indigo-clair et un liquide brun qu'on sépare, qu'on évapore à siccité et dont on épuise le résidu sec par l'éther. On mélange le résidu insoluble avec 12 fois son poids d'eau, on précipite la dissolution par de l'eau de Goulard, on filtre, on sépare le plomb par de l'hydrogène sulfuré, on sèche au bain-marie, on reprend le résidu par de l'alcool de 90 p. 100 et l'on évapore de nouveau. Le résidu ne se dessèche pas complétement, mais il prend une consistance visqueuse analogue à la térébenthine de Venise; il a une couleur jaune, une odeur faible de cumin et une saveur amère. Il se décompose sous l'influence d'une température élevée; l'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, mais il est insoluble dans l'éther. Il tombe en déliquescence à l'air, absorbe de l'oxygène et forme un dépôt. Quand on le mélange avec des alcalis caustiques avant de le traiter par l'oxyde plombique, il prend

(1) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 314.

une belle couleur verte qui présente des chatoiements à la lumière solaire. Les alcalis concentrés le convertissent en une matière brune. L'eau de Goulard ne le précipite qu'au bout de quelques instants. Le nitrate mercureux et le chlorure mercurique le précipitent aussi, mais le nitrate argentique ne le précipite pas, excepté quand on expose le mélange à la lumière solaire, où il devient brun et se recouvre d'une pellicule d'argent réduit.

Angélicine. — M. *Buchner* jeune (1) a découvert dans la racine de l'angélique une matière cristallisée particulière qu'il a appelée *angélicine*. Pour la préparer on dissout le baume d'angélique dans l'hydrate potassique, et on le délivre de l'huile volatile qui l'accompagne en soumettant le mélange à la distillation. On étend le liquide alcalin et concentré qui reste après la distillation avec de l'alcool, on le sature avec de l'acide carbonique, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'éther, qui extrait l'angélicine et laisse l'angélicate potassique insoluble. On sépare l'éther par la distillation, et l'on obtient comme résidu l'angélicine cristallisée.

Pour l'avoir en cristaux incolores, on la soumet à des cristallisations réitérées dans l'alcool. Elle n'a pas d'odeur; la saveur ne s'en fait sentir qu'au bout de quelques instants, elle est épicée et brûlante. Elle fond très-facilement et se décompose par la distillation sèche. L'alcool la dissout bien, ainsi que l'éther, mais elle est insoluble dans l'eau. A chaud elle se combine avec la potasse, mais la plus grande partie surnage en gouttes oléagineuses et rougeâtres à la surface de la dissolution, qui forme une masse blanche après le refroidissement. Les acides et même l'acide carbonique la séparent de la potasse. L'emploi de l'acide carbonique dans sa préparation repose sur ce qu'elle décompose la combinaison qu'elle forme avec la potasse et dont on peut l'extraire ensuite au moyen de l'éther, qui ne dissout pas les combinaisons potassiques que l'acide carbonique ne décompose pas.

Athamantine. — M. *Wincker* (2) a retiré de l'athamanta oreoselinum une matière particulière dont il a déjà été question, p. 196, à l'égard de la propriété qu'elle possède de donner lieu à de l'acide valérique, sous l'influence de la potasse. Pour la préparer on épuise la racine pulvérisée avec de l'alcool à 80 p. 100; on distille l'alcool jusqu'à siccité, on reprend le résidu avec de l'éther pur, on traite la dissolution éthérée avec du charbon animal, et l'on obtient par la distillation de l'éther un résidu oléagineux qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. On redissout cette dernière dans trois ou quatre fois son poids d'alcool de 80 p. 100; on mélange ensuite la dissolution peu à peu avec 60 fois son

(1) Buchner's Rep., Z. R., XXVI, 177.

(2) Ibid., XXVII, 169.



poids d'eau froide, pendant qu'on l'agite continuellement, et on l'expose pendant une semaine au moins à un endroit aussi froid que possible. On obtient ainsi une masse coagulée formée de cristaux déliés. On peut aussi dissoudre le résidu de la distillation de l'éther dans de l'alcool bouillant de 80 p. 100, qui dépose par le refroidissement des aiguilles déliées qui ressemblent à la théine.

La précipitation par l'eau la fournit, après la dessiccation, sous forme d'une poudre blanche parfaitement neutre. La saveur en est mordicante et rappelle la graisse rance. Elle fond à une température très-inférieure à celle du point d'ébullition de l'eau et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse et laisse un résidu charbonneux qui disparaît facilement par la calcination. Soumise à la distillation sèche, elle se décompose et donne un produit volatil dont l'odeur rappelle celle de l'huile de navette. Elle est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus n'exercent aucune action sur elle; mais quand on porte le mélange à l'ébullition, il répand une odeur de graisse rance. L'acide sulfurique concentré la dissout, prend une couleur brune et se trouble au bout de quelques instants; il dépose des flocons gris-blanc, répand une forte odeur d'acide valérique, et produit un peu de cet acide par la distillation. Quand on l'arrose avec de l'acide nitrique, elle se rassemble à la surface en gouttelettes oléagineuses incolores, le liquide se trouble peu à peu et dégage une odeur d'acide valérique; sous l'influence de la chaleur cette odeur devient plus intense et l'on obtient une masse jaune, dont l'odeur rappelle l'axungia nitrica, qui se sépare du liquide. Quand on la fond avec de l'hydrate potassique, elle fournit une abondance d'acide valérique. On peut désigner cette matière par le nom d'*athamantine*.

MATIÈRE CRISTALLISABLE DANS LES FLEURS DE PUTIER. — M. *Herrmann* (1) a trouvé une matière cristallisable dans les fleurs de prunus padus. Il a fait digérer les fleurs fraîches dans l'alcool, et a obtenu dans la cornue, après la distillation de l'alcool, un liquide qui avait l'odeur des fleurs; le produit de la distillation n'avait aucune odeur. Ce liquide, ramené à la consistance d'extrait, a déposé une infinité de petits cristaux prismatiques qu'on a fait égoutter sur du papier à filtre, qui avaient l'odeur des fleurs du putier, et qui sublimaient sans laisser de résidu. L'acide nitrique de 1,49 dissout ces cristaux sans les altérer et les dépose de nouveau à l'état cristallisé quand on l'étend d'eau et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il a comparé cette matière à la substance odorante et cristallisée de la fève de tonka et à celle de trifolius melilotus.

(1) Buchner's Repert., XXVIII, 363.

MÉNYANTHINE. — M. *Brandes* (1) a extrait du menyanthes trifoliata une matière extractive amère particulière, qu'il a appelée *menyant*. Pour l'obtenir on épuise la plante sèche avec de l'alcool de 70 à 75 p. 100, on chasse l'alcool par la distillation, on recueille la résine qui se dépose sur un filtre, on mélange la dissolution qui contient du sucre avec du ferment pour la faire fermenter, on filtre, on ajoute 2 onces d'oxyde plombique lévigé sur 1 livre de plante sèche qui a été employée, et l'on fait macérer le mélange, qu'on agite très-souvent. L'oxyde plombique prend une belle couleur jaune, tandis que la liqueur dissout du plomb. On filtre la liqueur, on la décompose par l'hydrogène sulfuré, on évapore la dissolution à une température de 50° au plus, à consistance d'extrait, et l'on reprend le résidu par de l'alcool de 95 p. 100, qui laisse une masse brune insoluble. On traite la dissolution alcoolique par du charbon animal jusqu'à ce qu'elle soit presque décolorée, on filtre et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans un vase très plat. Quand elle est réduite à un très-petit volume on la reprend par l'éther, qui dissout une graisse; ou bien on peut aussi précipiter cette dernière par l'eau et évaporer la liqueur sur de l'acide sulfurique. On obtient de cette manière un résidu qui est grenu et cristallin sur les bords et jaune-blanchâtre et transparent au centre.

La ményanthine a une saveur amère pure, mais très-prononcée, et qui ne ressemble point à celle de l'extrait ordinaire. Quand elle est en dissolution elle ne supporte pas une température élevée sans s'altérer; au-dessus de 50° elle devient brune, et prend une saveur empyreumatique semblable à celle de l'extrait ordinaire. Sous l'influence de la chaleur elle fond et se décompose. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais l'éther ne la dissout pas. Elle ne produit pas de combinaisons avec les oxydes métalliques; les faibles précipités qui se forment sont dus à des matières étrangères qui n'ont pas pu être enlevées complétement par la méthode employée pour la préparer.

RUTINE. — M. *Weiss* (2) a retiré des feuilles de ruta graveolens une matière cristallisée particulière qu'il a appelée *rutine*. On épuise les feuilles avec de l'alcool anhydre, on sépare l'alcool par la distillation, et l'on traite le résidu par l'éther, qui laisse la rutine insoluble. On peut aussi faire digérer les feuilles dans du vinaigre à une température voisine de l'ébullition, filtrer la dissolution et exprimer les feuilles. La rutine se précipite par le refroidissement, et continue à se déposer pendant quelques jours. Une autre méthode consiste à traiter les feuilles par de l'ammoniaque étendue et à précipiter la rutine par un acide. Dans ces deux derniers cas on reprend la rutine par l'éther pour en extraire les

(1) Archiv. der Pharm., xxx, 154.
(2) Phar. centr. Blatt., 1842, p. 903.

matières étrangères. La rutine se dissout dans l'alcool bouillant et se dépose par l'évaporation, soit sous forme d'une poudre jaune, soit en cristaux analogues à des verrues. Elle est jaune, très-fusible, sublime partiellement à une température supérieure et dégage des vapeurs jaunes. La majeure partie se décompose et répand une odeur de sucre brûlé; les produits de la distillation ne contiennent point de nitrogène. L'eau froide en dissout 0,004 et l'eau bouillante 0,012, et la dépose à l'état cristallin par le refroidissement. L'alcool de 76 p. 100 en dissout peu à froid. L'alcool bouillant de 80 p. 100 la dissout en plus grande proportion et prend une couleur jaune-pâle, mais il ne la dépose pas par le refroidissement, ni avant d'avoir été ramené à consistance sirupeuse. Elle est insoluble dans l'éther. Les acides la dissolvent et se colorent en jaune-foncé ou en brun, l'eau la précipite de ses dissolutions sans qu'elle en ait été altérée. On peut même en séparer l'acide nitrique par la distillation sans l'altérer.

La rutine rougit le papier de tournesol et se combine avec les bases. Avec les alcalis elle produit des combinaisons brunes cristallisables. Les combinaisons avec les terres sont jaunes; celle d'alumine a une belle couleur de laque. Les dissolutions des sels métalliques produisent généralement des précipités jaunes dans une dissolution aqueuse ou alcoolique de rutine, quand l'oxyde métallique ne donne pas lieu à un changement de couleur; ainsi les précipités avec l'oxyde ferrique, l'oxyde ferreux et l'oxyde cuivrique sont d'un vert plus ou moins foncé. La rutine, envisagée comme matière colorante jaune, résiste à l'action décolorante du soleil.

Les propriétés de la rutine tendraient plutôt à la faire classer parmi les acides.

Cnicine. — M. *Nativelle* retira il y a quelques années, de la centaurea benedicta, une matière cristallisable qu'il appela cnicine. La méthode d'extraction est la même que celle de la salicine et de la phlorizine. Cette matière a été soumise à un nouvel examen par M. *Scribe* (1), qui l'a retrouvée dans toute la nombreuse famille des cynarocéphales. Elle cristallise en aiguilles blanches et transparentes, parfaitement neutres et inaltérables à l'air; la saveur en est amère, mais elles n'ont pas d'odeur. La cnicine peut être obtenue à l'état fondu, mais elle se décompose quand on élève la température au delà. Elle se dissout difficilement dans l'eau froide et très-facilement dans l'eau bouillante. La dissolution se décompose par une ébullition prolongée, elle se trouble et dépose un corps visqueux et gluant comme la térébenthine de Venise. Elle est très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Elle communique une couleur rouge à l'acide sulfurique.

(1) Comptes rendus, xv, 808.

L'analyse élémentaire de la cnicine a fourni ($C = 75,00$) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	62,9	42	63,007	28	63,165
Hydrogène. . . .	6,9	56	6,989	36	6,757
Oxygène.	30,2	15	30,004	10	30,078

Le carbone et l'hydrogène se trouvent ici dans la même proportion que dans la salicine, d'après l'analyse de M. *Gerhardt* ; mais la cnicine contient 4 at. d'oxygène de moins que la salicine, et si la salicine était $C^{14} H^{18} O^{7}$, formule qui résulte des observations de M. *Marchand* sur cette substance, la cnicine deviendrait $= C^{14} H^{18} O^{5}$.

LEVAIN ARTIFICIEL ET BRASSIN. — M. *Fownes* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer du levain quand on n'en a pas. On fait une pâte épaisse en mélangeant de la farine de froment avec de l'eau, on la place à un endroit chaud et on la couvre légèrement. Trois jours après on aperçoit des bulles de gaz qui s'en dégagent, et elle prend une odeur acide désagréable. Peu à peu cette odeur disparaît, les bulles de gaz deviennent plus abondantes, et la masse prend vers le sixième ou septième jour une odeur spiritueuse qui est plutôt agréable. A cette époque la masse est dans un état convenable pour préparer le levain. On mélange alors cette farine de froment modifiée et délayée préalablement dans de l'eau tiède, avec un bon moût de bière préparé avec du houblon, et qu'on a laissé refroidir à 28° — 32°. Au bout de quelques heures le mélange est en pleine fermentation, et quand celle-ci est terminée on trouve au fond de la cuve un excellent ferment. La liqueur clarifiée est une boisson fort agréable.

M. *Fownes* n'a point indiqué de proportions, mais l'exemple suivant les donne d'une manière approximative. On réduisit une poignée de farine de froment en une pâte épaisse avec de l'eau froide, on l'enveloppa dans du papier, on l'abandonna pendant sept jours dans un endroit chaud en la repétrissant de temps à autre. On se procura ensuite un moût de bière au moyen d'un pot de drèche, trois pots d'eau et une quantité convenable de houblon, on mélangea ce sirop avec la farine de froment, et après la fermentation on eut un demi-pot d'excellent levain pour faire du pain.

M. *Piesse* (2) a remarqué que dans la fabrication de la bière, lorsqu'on lessive la drèche, après avoir laissé égoutter le moût, elle renferme encore de la fécule, qui ne s'adoucit pas parce que la quantité nécessaire de diastase manque. Selon lui on peut remédier à cet inconvénient en prélevant $\frac{1}{10}$ de la drèche, qu'on rajoute ensuite lorsqu'on la

(1) Phil. Mag., XXI, 352.
(2) Phil. Mag., XXI, 317.



traite pour la seconde fois par l'eau bouillante. Il recommande aussi, et probablement avec raison, de recueillir le moût de bière dans une cuve avec un double fond intérieur et mobile pour empêcher un commencement d'acidification par l'influence de l'air.

PRODUIT DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE. INDICE DE RÉFRACTION DE L'ALCOOL. — M. *Deville* (1) a déterminé l'indice de réfraction de l'alcool anhydre et a trouvé 1,0787. Il devient plus faible quand l'alcool est mélangé avec de l'eau; cependant cette diminution, qui augmente pendant un certain temps à mesure qu'on ajoute de l'eau, diminue ensuite de plus en plus, de telle façon que l'indice de réfraction devient de plus en plus grand jusqu'à ce que 1 équivalent d'alcool soit combiné avec 1 at. d'eau $= C^4 H^{12} O^2 + \dot{H}$. M. *Deville* a calculé que l'eau contenue dans cette combinaison en forme les 19,6 p. 100, mais elle ne forme réellement que les 16,353 p. 100; il n'a donc pas fait d'expériences sur ce dernier degré d'hydratation.

MÉTHODE FACILE POUR PRÉPARER DES ÉTHERS D'ACIDES VÉGÉTAUX. — M. *Gaultier de Claubry* (2) a indiqué une méthode pour préparer directement des éthers au moyen d'alcool et de plusieurs acides végétaux sans l'intervention d'acides minéraux. Il chauffe l'acide dans une cornue tubulée, à une température aussi élevée que possible, sans le décomposer et sans le sublimer, et fait tomber de l'alcool goutte à goutte sur l'acide; l'éther se forme immédiatement, et distille en même temps que de l'alcool et un peu d'eau. Cette opération lui a réussi avec l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide succinique et l'acide benzoïque.

TARTRATE ÉTHYLICO-POTASSIQUE. — M. *de la Provostaye* (3) a mesuré, décrit et dessiné la forme cristalline du tartrate éthylico-potassique. Ce sel cristallise en prismes droits à base rectangle appartenant au système rhomboïdal.

ÉNANTITE ÉTHYLIQUE NATUREL. — M. *Wœhler* (4) a attiré l'attention sur l'analogie qui existe entre l'odeur du coing et celle de l'énantite éthylique. La matière odorante ne se trouve que dans l'écorce. M. *Wœhler* a fait distiller des écorces de coings avec de l'eau, et a obtenu dans le produit de la distillation une assez grosse goutte d'une huile qui possédait à un haut degré l'odeur de cet éther. Soumise à la distillation sur de la potasse caustique, une partie passa inaltérée et avec l'odeur particulière; mais la potasse avait formé une combinaison avec un acide, qui en a été séparé par un acide plus fort, et qui présentait toutes les pro-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., V, 136.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII.
(3) Ann. de Ch. et de Phys., VI, 162.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 239.

priétés chimiques de l'acide énanteux, autant qu'on en pouvait juger, d'après la petite quantité dont on pouvait disposer.

COCOSTÉARATE ÉTHYLIQUE. — M. *Francis* (1) a obtenu une combinaison d'acide cocostéarique et d'oxyde éthylique en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique saturée de l'acide. Une partie de la nouvelle combinaison se sépara pendant l'opération sous forme d'une huile presque incolore, qui se solidifia par le refroidissement. Le reste fut précipité de la dissolution par l'eau. Quand, par l'ébullition avec du carbonate sodique, elle a été dépouillée des acides libres, elle forme une masse solide blanche, légèrement brunâtre, friable, inodore, et d'une saveur analogue à celle du beurre. Elle fond à 32° et sublime facilement, mais elle éprouve une décomposition partielle. La potasse la décompose comme tous les éthers. D'après l'analyse elle est composée de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	76,552	39	76,766
Hydrogène.	12,847	78	12,753
Oxygène.	10,601	4	10,481

$= C^4 H^{10} O + C^{35} H^{68} O^3$.

GAZ ÉLAYLE. — M. *John Davy* a signalé, il y a quelques années (Rapport 1832, p. 71, Éd. S.), que le gaz élayle que l'on obtient au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool est mélangé avec $\frac{1}{16}$ de gaz oxyde carbonique.

M. *Vogel* jeune (2) a fait quelques recherches à cet égard et a trouvé cette donnée exacte jusqu'à un certain point. Il a soumis à la distillation un mélange formé de 1 once d'alcool de 0,80 D et de 4 onces d'acide sulfurique concentré, et en a obtenu 11 $\frac{1}{4}$ litres de gaz, qu'il a recueilli dans 15 cloches contenant chacune $\frac{3}{4}$ de litre.

L'analyse de ce gaz a montré qu'il renfermait, dès le commencement, de l'acide carbonique, qu'on a pu séparer avec de l'eau de chaux. Le premier tiers du gaz, délivré par l'eau de chaux de l'acide carbonique, était du gaz élayle pur. Le second tiers contenait de l'oxyde carbonique qui augmentait à mesure qu'on se rapprochait du troisième tiers. Le gaz élayle, qu'on a condensé dans l'obscurité par du chlore, laissa un résidu de 4 p. 100 d'oxyde carbonique, qu'on a pu reconnaître à ses propriétés. Le dernier tiers n'était presque que de l'oxyde carbonique.

Chacun de ces produits de métamorphose n'est engendré qu'à une certaine température, différente pour tous. Dans le rapport précédent, p. 281, j'ai mentionné que M. *Mitscherlich* avait observé que l'acide sulfurique catalyse l'alcool en eau et gaz élayle à une température située entre 160°

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 261.

(2) Journ. für pr. Chem., XXV, 300.



et 170°, quand on fait passer des vapeurs d'alcool dans un acide sulfurique étendu qui bout à 160°, et que l'acide ne se colore pas dans cette opération. Quand l'acide atteint une température de 170°, il se colore et donne lieu en même temps à une autre métamorphose; les deux produits se mélangent, l'un allant en augmentant, l'autre en diminuant, jusqu'à ce qu'à une température plus élevée le premier cesse entièrement de se former et que le second seul continue à se dégager. Cette circonstance donne l'explication du fait observé par M. *John Davy* et confirmé par M. *Vogel* jeune.

COMBINAISON INDÉTERMINÉE DE CHLORURE CYANIQUE ET D'ALCOOL. — M. *Stenhouse* (1) a produit un nouveau corps en faisant réagir du chlore sec sur une dissolution alcoolique de cyanure mercurique ou d'acide cyanhydrique anhydre. Il introduisait 4 à 5 onces de cyanure mercurique et un poids égal d'alcool fort dans une cornue tubulée, et chauffait doucement de manière à obtenir une dissolution alcoolique parfaitement saturée; puis il plongeait la cornue dans de l'eau froide, de manière à ramener la dissolution à une température basse et à la maintenir froide, tandis qu'il y faisait passer un courant lent de chlore sec : pour peu que la température s'élève, il se forme du chlorure cyanique qui s'échappe, et le but n'est point rempli. Quand, au bout de quelques instants, il se dégage du gaz acide carbonique et que du sel ammoniac se dépose en cristaux, on arrête le courant de chlore, parce qu'à partir de ce moment le produit se détruirait de nouveau et qu'on obtiendrait de l'éther chloré pesant.

On mélange alors le liquide avec de l'eau, qui dissout le sel ammoniac et qui sépare un autre corps en longues aiguilles d'un blanc d'argent. Si l'on emploie de l'eau chaude, ce corps se dépose plus lentement, mais les cristaux sont plus distincts. Il n'y a plus qu'à les laver avec de l'eau froide pour les avoir à l'état de pureté. La dissolution contient, outre le sel ammoniac, le sel double de chlorure mercurique et de chlorure ammonique.

Quand on se sert d'acide cyanhydrique au lieu de cyanure mercurique, on opère exactement de la même manière.

Le nouveau composé cristallise en longues aiguilles blanches douées de l'éclat de l'argent et qui ressemblent à du sulfate quinique. Il est neutre, inodore, insipide, fond à 140° et commence à sublimer; mais quand on le chauffe à 160° il se décompose et répand une odeur analogue à celle du benzoate éthylique. Il brûle avec une grande flamme jaune et sans produire de fumée. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther et cristallise de ces dis-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 129.

solutions par l'évaporation; l'eau le précipite de ces deux dissolutions. L'ammoniaque caustique le dissout à l'aide de la chaleur et le dépose à l'état cristallisé par le refroidissement. La potasse caustique le décompose, dégage de l'ammoniaque et devient brune. L'acide sulfurique concentré le dissout sans l'altérer, et l'eau le précipite de nouveau sans altération apparente. D'après l'analyse, il se compose de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.		Calculé.
Carbone.	35,314	8	16	35,185
Hydrogène.	5,055	14	28	5,115
Nitrogène.	10,350	2	4	10,365
Chlore.	25 950	2	4	25,916
Oxygène.	23,351	4	8	23,419

Il est porté à considérer ce corps, d'après une direction que lui a donnée M. *Liebig* à cet égard, comme une combinaison de :

3 at. d'aldéhyde.	$= 12\,C + 18\,H + 3\,O$
2 at. de chlorure cyanique.	$= 4\,C + 4\,N + 4\,Cl$
5 at. d'eau.	$= 10\,H + 5\,O$
	$= 16\,C + 28\,H + 8\,O + 4\,N + 4\,Cl$

On peut objecter à cette manière de l'envisager que : 1° une combinaison de chlorure cyanique avec un oxyde n'est guère probable, et 2° qu'il n'y a aucune probabilité que ce corps contienne 5 at. d'eau combinés chimiquement.

La composition suivante serait moins invraisemblable :

1 at. de chlorite éthylique.	$= 4\,C + 10\,H + 2\,Cl + 4\,O$
1 at. de cyanure élaylique.	$= 4\,C + 4\,H + 2\,N$
	$= 8\,C + 14\,H + 2\,N + 2\,Cl + 4\,O$

ou bien, inversément, on peut supposer qu'il renferme du cyanure éthylique et du chlorite élaylique. Il est vrai qu'on ne connaît pas d'éther, jusqu'à présent, qui contienne de l'acide chloreux; mais, avant 1841, nous ne connaissions non plus aucune combinaison d'oxyde éthylique avec aucun des acides du chlore; nous en connaissons une maintenant, et l'avenir nous en fera sûrement connaître encore d'autres.

Produits de la putréfaction. — M. *Hermann* (1) a continué à publier ses expériences sur les produits engendrés par la formation de la tourbe et de l'humus, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 288. Ce sujet est d'un abord difficile; les recherches à cet égard ont une grande importance, et les efforts qu'il fait dans ce but sont très-

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 189, et xxvii, 165.

louables. Mais celui qui veut réussir dans cette entreprise doit, en commençant, renoncer à faire des théories ; il doit poursuivre ses investigations sans se rebuter, et peut-être les théories se présenteront-elles d'elles-mêmes quand les expériences auront acquis une étendue et une exactitude suffisantes.

Produits de la distillation sèche. — Esprit de bois. — M. *Deville* (1) a déterminé la pesanteur spécifique de l'esprit de bois anhydre et l'augmentation qu'éprouve la pesanteur spécifique quand on le mélange successivement avec 10 p. 100 d'eau. Ces expériences ont été faites à + 9°.

Quantité d'eau.	Pesanteur spécifique.
0 p. 100	0,8070
10	0,8371
20	0,8619
30	0,8873
40	0,9072
50	0,9252
60	0,9429
70	0,9576
80	0,9709
90	0,9751
95	0,9857

Si l'on ramène ces résultats à une température de + 15°, on trouve qu'ils coïncident presque entièrement avec l'alcool et que l'esprit de bois présente également un maximum de contraction qui, toutefois, a lieu pour la combinaison de 1 équivalent d'esprit de bois et de 3 at. d'eau, c'est-à-dire pour $C^2\ H^8\ O^2 + 3\ \dot{H}$, qui contient 45,75 p. 100 d'eau. La contraction est aussi identique que le permettent les petites différences dues aux erreurs d'observation ordinaires. L'indice de réfraction est le même pour tous les deux ; mais quant à l'indice de réfraction des mélanges avec l'eau, le maximum pour l'esprit de bois n'a pas lieu à 1 at. d'eau comme pour l'alcool, mais à 3 at. d'eau ou au maximum de contraction.

M. *Ure* (2) a aussi fait un tableau des pesanteurs spécifiques des mélanges d'esprit de bois et d'eau ; mais il a trouvé 0,8136 pour la pesanteur spécifique de l'esprit de bois anhydre à 15° ; la contraction lui a échappé, et ses résultats diffèrent beaucoup quant aux mélanges qui renferment une forte proportion d'eau.

Nitrite méthylique. — M. *Hare* (3) a trouvé que, lorsqu'on distille

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 139.
(2) Phil. Mag., xix, 511.
(3) Ibid., xix, 150.

un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique et de nitrite potassique, on obtient du nitrite méthylique qui ressemble au nitrite éthylique quant à la couleur, l'odeur et la saveur, mais, cependant, pas au point qu'on ne puisse les distinguer l'un de l'autre par ces propriétés. Il recommande la même méthode pour la préparation du nitrite éthylique.

HYPOCHLORITE MÉTHYLIQUE. — M. *Hare* a aussi fait connaître qu'il a réussi à préparer un éther d'esprit de bois avec l'acide hypochloreux. Cet éther a une odeur particulière et désagréable; il ne supporte pas une température de 60° sans se décomposer avec dégagement de gaz. Les données, à cet égard, sont très-courtes et incomplètes.

OXALATE MÉTHYLIQUE. — M. *Croft* (1) a trouvé que la meilleure méthode pour préparer l'oxalate méthylique consiste à distiller un mélange de 1 p. d'esprit de bois, 1 p. d'acide oxalique privé de toute l'eau de cristallisation, et d'un huitième ou au plus d'un quart d'acide sulfurique, à cohober tout le produit de la distillation et à rajouter vers la fin 1 à 2 p. d'esprit de bois. Si l'on ne veut pas continuer l'opération, il faut avoir soin de précipiter l'oxalate méthylique avec de l'eau, parce qu'il se décompose promptement lorsqu'il reste dans la dissolution.

Quand on dissout l'oxalate méthylique dans l'alcool et qu'on le mélange avec une dissolution alcoolique d'hydrate potassique de manière à donner au mélange une réaction alcaline, on obtient des écailles nacrées d'oxalate éthylico-potassique, qui se précipitent et qu'on peut purifier par des lavages à l'alcool. Dans cette opération l'esprit de bois est reproduit, par une espèce de double décomposition, aux dépens de l'alcool. Si l'on dissout les deux corps dans de l'esprit de bois, on n'obtient pas de précipité analogue; mais si l'on évapore l'esprit de bois, il reste un autre sel qui n'a pas été examiné et qui peut bien être de l'oxalate méthylico-potassique.

OXAMATE MÉTHYLIQUE. — M. *de La Provostaye* (2) a trouvé que l'oxamate méthylique (oxaméthylane) est isomorphe avec l'oxamate éthylique (oxaméthane) et que l'on a toute raison de supposer que l'oxyde éthylique et l'oxyde méthylique donnent lieu à des combinaisons isomorphes, comme la potasse et l'oxyde ammonique.

SUBÉRATE MÉTHYLIQUE. — M. *Laurent* (3) a observé que lorsqu'on arrose du subérate méthylique avec de l'ammoniaque caustique, il se convertit au bout de quelques jours en un corps cristallin qui, lavé avec de l'alcool froid et redissous dans de l'alcool bouillant, dépose des cristaux bien définis. Ce corps paraît être une combinaison d'amidogène, mais il n'a pas été analysé.

PARAFFINE. — M. *Lévy* (4) a analysé, sous la direction de M. *Dumas*,

(1) Phil. Mag., XXI, 315.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVI, 425.
(3) Ibid., XXVII, 313.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., V, 395.

la paraffine obtenue par la distillation sèche de plusieurs matières. Elle était identique pour toutes; elle avait une pesanteur spécifique de 0,89 (la température n'est pas indiquée); son point de fusion était 46°,8; elle entrait en ébullition entre 370° et 380° et passait inaltérée à la distillation.

La quantité d'hydrogène obtenue dans huit analyses variait entre 14,76 p. 100 et 14,94 p. 100, et le carbone entre 84,95 et 85,22. La moyenne de ces huit analyses est :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	85,05	20	85,126
Hydrogène. . .	14,87	42	14,847

Il est évident que cette formule n'offre aucune certitude, puisqu'elle ne repose que sur l'accord qu'elle présente avec les résultats analytiques. Il a essayé de déterminer la densité du gaz de la paraffine, mais dans cette opération il se produisait constamment un peu de gaz hydrogène carboné qui ne se condensait pas. La densité qu'il a obtenue, après avoir fait la correction nécessaire pour ce dernier, est 10,0 à 11,8. Or, le poids de 20 vol. de vapeur de carbone et de 42 vol. de gaz hydrogène condensés en 2 vol. n'est que de 9,879. Celui de 20 vol. de vapeur de carbone et de 50 vol. de gaz hydrogène est de 11,8 et renferme 85,20 p. 100 de carbone et 14,78 d'hydrogène; ces derniers nombres coïncident tout aussi bien avec les résultats numériques de l'analyse.

M. *Lévy* espère arriver à un résultat plus sûr au moyen des métamorphoses par le chlore.

NAPHTALINE. — La naphtaline a fait l'objet de plusieurs investigations et a donné lieu à une multitude étonnante de produits de métamorphoses. M. *Laurent* (1) a signalé qu'il a obtenu au moins 45 corps de ce genre. Il les a développés suivant ses idées théoriques particulières; et comme l'ancienne nomenclature en es, is, as, os et us ne pouvait pas suffire pour un nombre de combinaisons aussi considérable, il a inventé une nouvelle nomenclature, et a représenté ces combinaisons par des noms qui sont encore plus opposés, si cela est possible, aux lois saines de la nomenclature. Il est déplorable qu'un chimiste qui occupe un rang si élevé parmi ceux qui font des recherches dans la chimie organique et qui a un talent aussi distingué pour exécuter ses recherches, se renferme, quand il s'agit de juger des résultats, dans le cercle étroit dans lequel il opère, et qu'il ne jette pas les yeux sur la science en général, pour voir si ces opinions de détail ne peuvent pas se rattacher de quelque manière à l'édifice scientifique ; car sans cette précaution il est

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 29.

impossible de faire des théories de détails qui soient admissibles (1).

M. *Laurent* (2) a décrit en outre quelques nouveaux produits qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline. Il fit bouillir une livre d'acide nitrique dans une vaste cornue, et introduisit peu à peu de petites portions de naphtaline, tant que l'acide pouvait en dissoudre, puis il laissa refroidir. Après le refroidissement il obtint le corps qu'il a appelé *nitronaphtalèse* (Rapp. 1836, p. 353, Éd, S.), qui est $C^{10}H^{6}O + \dddot{N}$, et qu'on pourrait appeler nitrite naphtalésique). On chauffa de nouveau la cornue (il n'a pas ajouté s'il a enlevé les cristaux, de sorte qu'on ne comprend pas le refroidissement), et on la maintint en ébullition jusqu'à ce qu'il se déposât un corps oléagineux. Après le refroidissement il y eut au fond du liquide un corps solide, jaunâtre, analogue à de la cire. On décanta l'acide, on lava cette masse d'abord avec de l'alcool, puis on la fit bouillir quelques instants avec de l'éther. Une partie considérable de cette masse qui resta sans se dissoudre était du nitrite naphtalésique. La dissolution éthérée, abandonnée à l'évaporation dans un vase légèrement recouvert, déposa des cristaux qu'on sépara de l'eau-mère par la décantation, parce que l'eau-mère, outre cette matière cristallisable, renferme aussi un corps huileux. On traita de nouveau ces cristaux par de l'éther pur et froid, qui laissa le nitrite naphtalésique insoluble et qui déposa ensuite le nouveau corps pendant l'évaporation. Enfin, pour l'obtenir parfaitement pur, on le reprit par de l'alcool bouillant, dans lequel il se dissout difficilement, et qui le déposa, par le refroidissement, à l'état de pureté et cristallisé.

(1) Ceci est une faute que commettent en général ceux qui n'ont pas commencé leurs travaux chimiques par des recherches préalables approfondies sur la chimie minérale; et plus l'usage deviendra général de s'adonner exclusivement à des recherches de chimie organique après quelques études superficielles de chimie minérale, plus le nombre de ceux qui procéderont de la même manière sera grand. Dans cet état de choses, la chimie organique deviendra et restera long-temps un chaos de confusion. On pourrait prévenir un semblable avenir, si l'on arrivait peu à peu à se convaincre que toute expérience n'est pas de nature à donner lieu à une théorie, et si l'on voulait, suivant l'usage introduit par Newton chez les physiciens profonds, mettre plusieurs probabilités à l'épreuve et les présenter comme telles, sans donner de préférence à aucune d'entre elles; car, le plus souvent, quand on admet une probabilité et qu'on la considère comme une réalité, on est conduit à des erreurs, et l'amour-propre empêche d'en revenir, quand même on serait porté plus tard à douter de leur infaillibilité. Quand les vues théoriques des hommes de science prennent cette direction, leur vie offre des jouissances bien plus pures que celle des autres hommes adonnés à d'autres professions. Puissent les jeunes gens qui commencent leur carrière graver ces lignes dans leur esprit!

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 98.

M. *Laurent* désigne ce corps par *nitrophtaléise*. Il cristallise en aiguilles réunies en forme de barbe de plume ; il est d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-fusible, car il fond déjà dans l'alcool bouillant, et il se prend en masse cristalline par le refroidissement. Exposé à une douce chaleur, il sublime lentement, mais il ne tarde pas à se décomposer avec explosion. Quand on mélange la dissolution alcoolique de ce corps avec de l'hydrate potassique, il se colore en rouge et se décompose quand on porte à l'ébullition. Il est un peu soluble dans l'acide sulfurique et en est précipité par l'eau. L'analyse de ce corps a fourni entre 2,35 et 2,40 p. 100 d'hydrogène et 15 p. 100 de nitrogène. Il est composé de (C = 75,00).

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	49,27	40	49,48
Hydrogène.	2,35	22	2,27
Nitrogène.	15,00	10	14,70
Oxygène.	33,38	20	33,55

On peut en représenter la composition de plusieurs manières différentes. La déflagration à laquelle il donne lieu quand on le chauffe, prouve évidemment qu'il contient de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux. Mais il ne peut pas être formé, comme M. *Laurent* le suppose, de 1 at. de $C^{20} H^{11}$ combiné avec $\frac{5}{2}$ at. de $\dddot{N}$ et $\frac{1}{2}$ at. d'eau. La formule empirique d'après M. *Laurent* est $C^{20} H^{11} N^{5} O^{10}$.

L'analyse laisse de l'incertitude à l'égard de 1 équivalent d'hydrogène. Elle en a donné plus de 22 at., et 24 at. correspondent à 2,48 p. 100. L'une des analyses a fourni 2,4 p. 100 d'hydrogène.

Dans cette supposition la formule devient $C^{20} H^{24} N^{10} O^{20}$, et sous cette forme il renfermerait le même radical que le nitrite naphtalésique, combiné avec une plus forte proportion d'oxygène et avec de l'acide nitreux. En effet la formule du nitrite naphtalésique est $C^{10} H^{6} O + \dddot{N}$, ou $C^{20} H^{12} O^{2} + 2 \dddot{N}$, mais l'on ne peut pas décider entre les deux. Le corps dont nous venons de citer l'analyse peut être $(2 C^{20} H^{12} + 5O) + 5 \dddot{N}$. Cependant, comme plusieurs autres formules se présentent en même temps, on ne sait pas laquelle choisir. Ainsi, par exemple, ces deux corps peuvent renfermer un radical ternaire; l'un peut être $C^{20} H^{12} N^{2} O^{3} \dddot{N}$, et l'autre $C^{40} H^{24} N^{4} O^{5} + 3 \dddot{N}$, ou bien ils peuvent renfermer à la fois de l'acide nitreux et de l'acide nitrique. Il est probable toutefois qu'ils sont formés d'une combinaison d'acide nitreux avec l'oxyde d'un radical binaire, ou d'une combinaison d'acide nitrique avec l'oxyde d'un radical ternaire.

Si l'on suppose au contraire que le dernier ne contient que 22 at.

d'hydrogène, la formule qui en exprimerait la composition serait $C^{40} H^{22} O^5 + 5 \ddot{\bar{N}}$, ou $C^{40} H^{22} O^5 + 5 \ddot{N}$.

NITRONAPHTALISE. — Quand on prolonge pendant quelques jours l'ébullition de la naphtaline avec l'acide nitrique, on obtient finalement des cristaux incolores qui renferment les deux corps susmentionnés, et en outre deux nouveaux corps que M. *Laurent* a désignés par *nitronaphtalise* et *nitronaphtale*. M. *Marignac* a décrit et analysé la nitronaphtalise sous le même nom, et est arrivé aux mêmes résultats (Rapp. 1842, p. 291). Mais comme M. *Laurent* donne plus de détails sur les propriétés de ces corps, je rendrai compte des observations de ce dernier. Les quantités relatives de ces corps varient suivant la quantité d'acide employée et suivant la durée de l'ébullition. Quand l'acide est en quantité suffisante et que l'ébullition a duré pendant un temps convenable, ce sont ces deux derniers qui dominent. Ils se dissolvent moins bien dans l'éther, et l'on utilise cette propriété pour les séparer des premiers. On redissout ensuite dans de l'alcool bouillant, et l'on cherche à en prendre une quantité telle que la liqueur, quand elle est froide, contienne en dissolution la moitié des cristaux. L'alcool dépose ensuite par l'évaporation spontanée des lames rhomboïdales mélangées avec des cristaux aciculaires. Ces lames sont la nitronaphtalise. On les sépare des aiguilles, autant que faire se peut, par l'agitation et la décantation; puis on les redissout dans l'alcool bouillant, qui les dépose maintenant en lames assez grandes pour qu'on puisse facilement les séparer des aiguilles qui auraient pu se déposer en même temps.

Ces lames ont une faible couleur jaunâtre; souvent elles se tiennent ensemble par les angles aigus, comme si elles étaient réunies par un fil qui les traversât. Elles n'ont pas d'odeur, elles fondent à 210°, et la masse cristallise par le refroidissement. On peut les sublimer dans un vase ouvert; mais dans un tube fermé elles prennent feu, produisent une fumée brune et laissent un résidu de charbon. Elles sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et très-peu solubles dans l'éther bouillant. L'acide sulfurique et l'acide nitrique les dissolvent sans les altérer. Une dissolution alcoolique de potasse les décompose complétement à l'aide de l'ébullition. Le chlore les détruit. Un mélange de nitronaphtalise et de chaux vive détone quand on le chauffe. D'après l'analyse elles sont composées de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	45,50	20	45,55
Hydrogène.	2,06	10	1,88
Nitrogène.	16,51	6	16,12
Oxygène.	35,93	12	36,45

Ainsi qu'il a été dit dans le rapport précédent, on peut représenter la

composition de la nitronaphtalise par les formules rationnelles suivantes :

$C^{20} H^{10} O^{3} + 3 \dddot{N}$, ou bien $C^{20} H^{10} N^{2} O^{2} + 2 \ddddot{N}$.

M. *Laurent*, ainsi que M. *Marignac*, l'envisage comme de la naphtaline dans laquelle 6 at. de nitrogène + 12 at. d'oxygène jouent le même rôle que 6 at. d'hydrogène.

NITRONAPHTALE. — On obtient la nitronaphtale quand on fait bouillir pendant six jours avec de l'acide nitrique tous les autres produits qui se forment dans la préparation des précédents. Au bout de six jours on obtient par le refroidissement de grandes aiguilles transparentes, qu'on jette dans un entonnoir et qu'on lave d'abord avec de l'acide nitrique et ensuite avec de l'eau. On emploie de l'acide nitrique en premier lieu, parce que l'eau précipite une résine contenue dans l'eau-mère. Quand les cristaux sont secs, on les agite avec de l'éther pour enlever les dernières traces de cette résine.

La nitronaphtale est incolore et transparente à l'état humide, mais quand elle est sèche elle devient mate et jaunâtre. Elle fond à 215° et se prend en masse transparente par le refroidissement ; mais si on la touche avec une pointe, ou si on la chauffe de nouveau à une douce température, elle cristallise. Dans un vase ouvert elle sublime, et dans un tube fermé elle se décompose avec explosion. Elle se dissout très difficilement dans l'éther et dans l'alcool, et s'en dépose par le refroidissement en petits prismes obliques à base rectangulaire. Quand on la fait bouillir avec de la potasse caustique et de l'alcool, elle se décompose, la dissolution prend d'abord une couleur orange, puis elle devient brune. L'acide sulfurique concentré la dissout aisément, mais elle ne supporte pas une grande élévation de température sans se décomposer. Quand on la mélange avec de l'hydrate barytique et qu'on chauffe, elle donne lieu à une explosion. L'analyse élémentaire de la nitronaphtale a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	45 68	19	45,70
Hydrogène.	2,08	10	1,98
Nitrogène	17,25	6	17,03
Oxygène.	34,99	11	35,29

On pourrait réellement, sans commettre une erreur impardonnable, confondre ce corps avec le précédent, ou admettre du moins que le dernier soit une modification isomérique du premier. Les nombres des atomes sont différents, il est vrai ; mais si l'on compare les résultats numériques des analyses, on trouve qu'ils s'accordent aussi bien avec l'une des formules qu'avec l'autre, et il est probable qu'ils ont la même composition.

Nous avons vu que ces corps se décomposent quand on les fait bouillir dans une dissolution alcoolique de potasse.

Lorsqu'on fait bouillir de cette manière le nitrite naphtalésique pendant un quart d'heure, et qu'on étend d'eau après le refroidissement, cette dernière précipite une matière brune, qu'on jette sur un filtre. On mélange la dissolution avec de l'acide nitrique bouillant qui précipite une matière noir-brunâtre analogue à l'acide humique, qu'on lave avec l'eau bouillante, qu'on sèche et dont l'éther extrait ensuite un corps brun. Le résidu est un acide, analogue aux acides de l'humus, qui contient de l'acide nitreux ou de l'acide nitrique, qui est insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau, et qui produit avec les alcalis des sels bruns incristallisables et insolubles, qui se décomposent avec production de lumière sous l'influence de la chaleur. M. *Laurent* appelle ce corps *acide nitro-naphtalisénique*. Il n'a pas réussi à produire avec les bases des composés en proportions assez invariables pour pouvoir en déterminer le poids atomique. Son analyse s'accorde à la rigueur avec la formule empirique $C^{32} H^{20} N^{6} O^{8}$, que l'on peut transformer en $C^{32} H^{20} N^{2} O^{2} + 2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$ ou $C^{32} H^{20} N^{4} O^{3} + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$. La formule que M. *Laurent* a calculée est $C^{16} H^{9} N^{3} O^{4}$, bien que l'hydrogène fourni par l'analyse soit plus que suffisant pour H^{10}.

Quand on soumet la nitro-naphtaléise au même traitement, elle donne lieu à un acide exactement semblable au précédent, et que M. *Laurent* a appelé *acide nitro-naphtaléisique*; cet acide paraît être composé de $C^{26} H^{16} N^{4} O + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$, ou bien de $C^{26} H^{16} N^{4} O^{3} + \overset{\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$.

La nitro-naphtalisine et la nitro-naphtale produisent aussi des acides du même genre. Dans le Rapp. précédent, p. 292, j'ai dit que M. *Marignac* avait aussi préparé et analysé l'acide que fournit la nitro-naphtalisène, et que les résultats qu'il a obtenus peuvent être formulés par $C^{12} H^{6} O^{2} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$, ou plutôt par $C^{12} H^{4} O + \dot{\bar{H}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$.

Au commencement de cet article nous avons vu que, lorsqu'on dissout de la naphtaline dans de l'acide nitrique bouillant, autant que celui-ci peut en dissoudre, on obtient par le refroidissement du nitrite naphtalésique. Si l'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, il s'en précipite davantage, et le liquide contient un nouvel acide qu'on se procure en évaporant ce liquide à consistance sirupeuse, le mélangeant avec de l'eau, recueillant le précipité qui se forme sur un filtre et évaporant de nouveau; le nouvel acide se dépose alors à l'état cristallisé. Si l'on sature l'eau-mère avec de l'ammoniaque, on obtient le sel ammonique cristallisé de cet acide. M. *Laurent* appelle cet acide *acide nitrophtalique*. L'eau-mère des cristaux du sel ammonique dépose par l'évaporation un autre sel en grains bruns qu'on peut retirer avec une pincette. Ce dernier est du biphtalate ammonique.

Ce sel, redissous dans de l'eau bouillante à laquelle on ajoute un peu

d'ammoniaque caustique, dépose par l'évaporation spontanée du biphtalate ammonique en tables hexagones.

Quand on mélange avec de l'eau la liqueur acide qui a déposé les grains bruns, on obtient une nouvelle quantité de ce sel mélangé avec une résine brune; on filtre et on évapore, il se forme d'abord quelques cristaux d'acide nitro-naphtalique; et quand le liquide a acquis un grand degré de concentration, il se solidifie et forme une masse à peine cristalline, qui est un acide très-soluble dont le sel barytique est aussi doué d'une grande solubilité. Il n'a, du reste, pas été examiné.

Acide phtalique. — Dans le Rapp. 1837, p. 322, Éd. S., il a été question d'un acide découvert par M. *Laurent*, qui l'avait obtenu en faisant réagir de l'acide nitrique sur du chloride naphtalique; il l'avait appelé acide naphtalique, et j'avais proposé de le désigner par acide décatétrylique, parce que la naphtaline ne faisait pas partie du radical. Il avait trouvé alors que cet acide était composé de $C^{10} H^4 O^3$. Depuis lors il l'a soumis à une nouvelle analyse et l'a trouvé composé de $C^8 H^4 O^3$ dans les combinaisons qu'il forme avec les bases. Ceci l'a conduit à en changer le nom, et il l'appelle maintenant *acide phtalique*, qui est l'acide contenu dans le sel qui cristallise en grains bruns.

Phtalimide. — M. *Laurent* a analysé le sel ammonique acide de cet acide, et a été conduit à la formule $\bar{N} \dot{\bar{H}}^4 + 2 C^8 H^4 O^3 + \dot{\bar{H}}$. Quand on soumet ce sel à la distillation sèche, il perd 4 at. d'eau et donne lieu à un sublimé qui est un nouveau corps que M. *Laurent* avait appelé précédemment naphtalimide (Rapp. 1837, p. 324, Éd. S.), et qu'il appelle maintenant *phtalimide*, parce qu'il a une composition différente de celle qu'il avait indiquée auparavant. La composition du sel qui lui donne naissance prouve qu'il doit être formé de $C^{16} H^{10} N^2 O^4$. Cette formule est celle qui représente la composition de l'oxyde indénique, mais les éléments sont groupés sans aucun doute d'une manière différente. La composition de ce corps donne lieu aux mêmes observations que nous avons eu l'occasion de faire à l'égard de la succinimide. 2 at. de l'acide perdent 2 at. d'oxygène, qui forment de l'eau avec 4 at. d'hydrogène. Si c'est l'ammoniaque qui fournit les 4 at. d'hydrogène, la nouvelle combinaison est $= C^{16} H^8 O^4 + \bar{N} \bar{H}$, et s'appelle avec raison *phtalimide*. Si, au contraire, l'acide fournit 2 at. d'hydrogène et l'ammoniaque les deux autres, alors la combinaison est $C^{16} H^6 O^4 + \bar{N} H^2$, et doit être désignée par *phtalamide*. Il est impossible, dans l'état actuel des choses, de savoir laquelle de ces deux alternatives existe réellement.

Acide nitrophtalique. — Nous avons vu plus haut comment on se procure cet acide, dont on purifie les cristaux par plusieurs cristallisa-

tions successives dans l'alcool. Il se dépose par l'évaporation spontanée en cristaux rhomboédriques faiblement jaunâtres et le plus souvent en tables hexagones. Il est peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante, l'alcool et l'éther le dissolvent mieux. Quand on le chauffe, il fond, se boursoufle et dégage de l'eau ; une partie sublime ensuite, l'acide devient brun, dégage de l'oxyde nitrique et laisse un résidu charbonneux ; si on le chauffe rapidement, il détone.

Lorsqu'on entretient l'acide à la température où il commence à se boursoufler, il perd l'eau basique et devient anhydre ; si l'on opère dans un tube à réaction, l'acide sublime et se dépose en aiguilles d'un pouce de long. M *Laurent* a analysé l'un et l'autre.

	Acide hydraté.			Acide anhydre.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	45,234	16	45,164	49,285	16	49,69
Hydrogène . .	2,397	10	2,364	1,720	6	1,55
Nitrogène. . .	6,700	2	6,708	7,590	2	7,33
Oxygène . . .	45,669	12	45,464	41,405	10	41,25

Les formules respectives de ces acides sont $C^{16} H^{6} O^{5} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ et $C^{16} H^{6} O^{5} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$

L'eau peut être remplacée par 2 at. de base. Cet acide n'est donc point un acide copulé, mais un acide double, dans lequel $C^{16} H^{6} O^{5}$ sature aussi 1 at. de base. Nous possédons plusieurs exemples de combinaisons de ce genre, dont je citerai entre autres l'acide sulfo-succinique, dans lequel l'acide organique contient autant d'hydrogène et d'oxygène que celui-ci, mais moitié moins de carbone.

Il a analysé le sel ammonique et le sel argentique. Le premier est anhydre quand il est neutre ; mais pendant l'évaporation il se convertit facilement en sel acide, qui cristallise en lames brillantes.

On obtient le sel neutre à l'état cristallisé par l'évaporation d'une dissolution qui contient un excès d'ammoniaque ; il forme des prismes obliques à base rhombe.

Le sel argentique est un précipité blanc ; il contient 1 at. d'eau, outre les 2 at. d'oxyde argentique. Quand on le chauffe, il déflagre vivement avec production de lumière.

Le sel barytique est presque insoluble, ceux qu'il forme avec la chaux et la strontiane sont peu solubles. Les sels plombique et mercureux sont des précipités blancs.

M. *Marignac* (1), dont nous avons mentionné les expériences plus haut, avait été porté à douter de l'exactitude de l'ancienne formule de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, p. 215.

M. *Laurent* de l'acide phtalique, et a entrepris une nouvelle analyse de cet acide qui l'a conduit au même résultat que M. *Laurent*, savoir ($C = 75,00$) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	57,86	8	57,83
Hydrogène.	3,64	6	3,62
Oxygène.	38,50	4	38,55

$= C^8 H^4 O^3 + \dot{H}$. Il a encore confirmé l'exactitude de cette formule par l'analyse des sels ammonique et argentique, qui sont anhydre l'un et l'autre. M. *Marignac* en calcule le poids atonique deux fois plus élevé que celui qui est indiqué ici, et envisage l'acide comme un acide bibasique parce que l'acide nitronaphtalique sature 2 at. de base.

Quand on chauffe l'acide phtalique dans un appareil distillatoire, il donne de l'eau et l'acide anhydre sublime ensuite en longues aiguilles blanches, flexibles et soyeuses, qui ressemblent à l'acide benzoïque. Elles paraissent être des prismes rhomboïdaux ; l'eau froide ne les dissout pas, mais elles se dissolvent bien dans l'eau bouillante, qui restitue l'acide hydraté. L'analyse de l'acide anhydre a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	64,77	8	64,86
Hydrogène.	2,71	4	2,71
Oxygène.	32,52	3	32,43

$= C^8 H^4 O^3$. Il renferme par conséquent autant d'hydrogène et d'oxygène que l'acide succinique, mais deux fois plus de carbone.

Quand on l'arrose avec de l'ammoniaque caustique, il se combine avec elle avec production de chaleur, et la liqueur dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires flexibles, qui sont insolubles dans l'eau. Ce composé n'est pas du phtalate ammonique, mais une amide. L'ammoniaque, pour lui donner naissance, perd 2 at. d'hydrogène, et 2 at. de l'acide perdent 1 at. d'oxygène. Il est formé de ;

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	61,29	16	61,47
Hydrogène.	3,90	12	3,85
Nitrogène.	9,15	2	9,07
Oxygène.	25,66	5	25,61

$= C^{16} H^{10} O^5 + \text{N̶} \text{H̶}^2$.

La formation de ce corps, analogue aux amides, diffère de celle de l'amide succinique, qui se forme au moyen de 1 at. d'acide succinique ; aussi ce corps ne possède-t-il point les caractères d'une amide, il a une réaction acide bien prononcée. Cependant il se rapproche des amides

en ce que, lorsqu'on en soumet la dissolution à une ébullition prolongée, il reprend l'atome d'eau qu'il avait perdu et forme du biphtalate ammonique qui cristallise. Lorsqu'on le chauffe entre 100° et 120°, il perd 1 at. d'eau et se convertit en phtalimide.

La dissolution saturée de ce corps acide précipite le nitrate argentique. Si l'on mélange les deux dissolutions bouillantes, le sel argentique se dépose en paillettes cristallines, insolubles dans l'eau, qui fondent sous l'influence de la chaleur et qui se décomposent sans déflagration.

Le sel argentique est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	35,15	16	35,27
Hydrogène.	2,24	12	2,20
Nitrogène.	5,21	2	5,20
Oxygène.	14,56	5	14,69
Oxyde argentique.	42,84	1	42,64

$= \dot{A}g + C^{16} H^{12} N^2 O^5$. Ce corps n'est donc évidemment pas une amide. Est-il un acide composé comme l'indique le dernier terme de cette formule ? Est-il peut-être $C^{16} H^{12} + \dddot{N}$, ou bien $C^{16} H^6 O^6$, c'est-à-dire le corps qui est l'acide organique de l'acide nitronaphtalique, combiné avec l'ammoniaque, faisant fonction de copule $= N H^3 + C^{16} H^6 O^5$? Il est impossible de répondre à ces questions. Une circonstance qui s'oppose à la première de ces hypothèses est que ce corps perd 1 at. d'eau à 120° et se convertit en phtalimide; il y en a outre peu de probabilité qu'un radical ternaire se décompose de cette manière. La seconde hypothèse est complétement inexacte, puisque le sel argentique sous l'influence de la chaleur se décompose sans détonation; il ne renferme donc pas un acide du nitrogène. Enfin, quant à la troisième hypothèse, on peut objecter que l'on ne connaît point de combinaison analogue, mais elle a sur les autres l'avantage d'expliquer la transformation de ce corps en biphtalate ammonique quand on le fait bouillir avec de l'eau, et la transformation en phtalimide sous l'influence de la chaleur. Si l'on pouvait prouver que cette opinion est fondée, il serait démontré par cela même que ce corps n'est pas de la phtalimide, mais de la phtalamide.

Décomposition de nitrites d'oxydes organiques par l'hydrogène sulfuré. Naphtalidine. — M. *Zinin* (1) a eu l'heureuse idée d'examiner la réaction de l'hydrogène sulfuré sur les combinaisons de l'acide nitreux avec les oxydes de radicaux organiques. Les premières expériences concernent la nitrophtalase, $C^{20} H^{14} O + \dddot{N}$, de

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 140.

M. *Laurent* et la nitrobenzide $C^{12} H^{10} O + \dddot{N}$, de M. *Mitscherlich.* La réaction est très-simple. L'hydrogène sulfuré est décomposé, le soufre se précipite, l'hydrogène enlève l'oxygène de l'acide nitreux et convertit $\dddot{N}$ en $N H^{3}$, c'est-à-dire en ammoniaque. L'oxyde organique de son côté donne lieu à 1 at. d'eau aux dépens de ses éléments, et le reste se combine avec l'ammoniaque et fait fonction de copule dans la nouvelle combinaison, sans neutraliser les propriétés basiques de l'ammoniaque.

Quand on dissout la nitronaphtalase dans de l'alcool chaud et qu'on sature la dissolution par de l'hydrogène sulfuré, le soufre se précipite à l'état cristallin. Lorsque le soufre s'est déposé, on distille l'alcool; pendant cette opération il se forme un corps oléagineux vert-sale, qui cristallise par le refroidissement. Ce corps est la nouvelle base, dont une partie reste dissoute dans la liqueur. M. *Zinin* l'appelle *naphtalidam;* il serait plus convenable, pour le mettre plus en rapport avec les autres bases qui sont formées d'ammoniaque copulée, de l'appeler *naphtalidine.*

Cette base se forme aussi lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution alcoolique, qui acquiert par là la propriété de dissoudre une plus grande quantité du nitrite, et qu'on la traite ensuite par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur vert-jaunâtre sale. Mais alors il se dépose, pendant la distillation, beaucoup de soufre qui donne lieu à de fréquents soubresauts, de sorte qu'on est obligé de temps à autre de séparer le soufre par la filtration; cependant à peine a-t-on recommencé la distillation que le même inconvénient se présente de nouveau. Dans ce cas il vaut mieux ajouter de l'acide sulfurique à la dissolution qui contient du sulfhydrate ammonique et du sulfhydrate naphtalidique; il se dégage au commencement un peu d'hydrogène sulfuré, le soufre se précipite ainsi que du sulfate ammonique; et quand on ajoute une nouvelle portion d'acide sulfurique, on n'obtient qu'une seule masse cristalline formée de sulfate naphtalidique, qui est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On purifie ce sel par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant; ensuite on le redissout dans l'eau, et l'on ajoute de l'ammoniaque qui précipite un peu de naphtalidine; mais ce premier précipité disparaît de nouveau, et au bout de quelque temps toute la liqueur est pénétrée d'aiguilles déliées, plates et blanches, qui sont de la naphtalidine pure; on n'a plus qu'à les jeter sur un filtre et à les laver avec de l'eau froide.

La naphtalidine a une odeur forte et désagréable, et une saveur amère mordicante. Elle fond à 50°, entre en ébullition à 300° et distille sans altération sous forme d'un liquide oléagineux faiblement jaunâtre, qui se conserve long-temps à l'état fluide. Dans l'air elle se laisse allumer,

brûle avec une flamme jaune et fuligineuse, et laisse un résidu de charbon abondant. Quand on en laisse tomber une goutte sur un verre de montre, elle reste long-temps sans se solidifier, mais si on la touche elle se prend en masse cristalline jaunâtre. Cette couleur jaune n'est pas propre à la naphtalidine, elle est engendrée par l'action de l'air, qui finit par la transformer en violet. Cette influence est plus sensible pendant qu'elle est à l'état liquide. Quand on purifie de la naphtalidine impure par la distillation, il faut maintenir le récipient à 0° pour que la naphtalidine se solidifie immédiatement; de même on doit la conserver dans des flacons qui bouchent bien et où l'air ne puisse pas se renouveler. Elle sublime dans le flacon et forme souvent de longues lames.

Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. L'eau la précipite de la dissolution alcoolique.

La naphtalidine est une base faible qui n'exerce aucune action sur le tournesol et que l'ammoniaque précipite de ses sels. Elle forme en général des sels cristallisables avec les acides. D'après l'analyse elle est composée (C = 75,0) de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	83,90	20	83,82
Hydrogène.	6,40	18	6,28
Nitrogène.	9,62	2	9,90
	99,92		

$= C^{20} H^{12} + N H^3$.

Quand elle se combine avec les oxacides, l'ammoniaque se convertit en oxyde ammonique en se combinant avec 1 at. d'eau; et quand elle se combine avec les hydracides, l'ammoniaque se convertit en ammonium de la manière ordinaire. Les sels ont la même saveur et la même odeur que la base. Ils s'altèrent aussi par l'action de l'air et deviennent rouges. L'acide nitrique concentré convertit la naphtalidine en une poudre brune qui communique une couleur rouge-violacé à l'alcool. Quand on évapore la dissolution dans l'acide nitrique, le résidu est cette même poudre brune, mélangée avec des paillettes vertes et brillantes, qui ressemblent au purpurate ammonique.

Chlorhydrate naphtalidique. Ce sel cristallise de la dissolution aqueuse en aiguilles déliées analogues à l'asbeste et de la dissolution alcoolique en paillettes brillantes. Il sublime à 200° et se dépose en une masse blanche laineuse. Il est anhydre et renferme $C^{20} H^{12} + N H^4 Cl$.

Ce sel produit dans le chlorure mercurique un précipité caillebotté, d'un sel double qui se dissout dans l'alcool bouillant et qui s'en dépose par le refroidissement à l'état cristallin.

Avec le chlorure platinique on obtient une poudre cristalline vert-

jaune brunâtre, qui se dissout dans l'eau bouillante et qui cristallise par l'évaporation de la dissolution. Elle est composée de $C^{20} H^{12} N H^4 Cl + Pt Cl^2$.

Le chlore résinifie la naphtalidine en partie et convertit le reste en chlorhydrate naphtalidique.

Sulfate naphtalidique. La naphtalidine se dissout dans l'acide sulfurique concentré et produit une dissolution claire qui dépose des cristaux à 0°. Dans cette combinaison l'acide sulfurique, selon toute apparence, est combiné avec la base sans que l'ammoniaque soit convertie en oxyde ammonique. Quand on ajoute de l'eau le sel ammonique se dépose et remplit la liqueur de paillettes cristallines blanches. On obtient le même sel quand on dissout la base dans de l'acide sulfurique étendu et bouillant; il cristallise par le refroidissement en paillettes brillantes, qui partagent à un haut degré l'odeur et la saveur de la base; elles rougissent le tournesol, et se dissolvent lentement dans l'eau froide et dans l'alcool froid.

L'alcool bouillant le dissout également lentement, mais en si grande abondance que la dissolution se solidifie par le refroidissement. Ce sel tombe en poudre quand on le chauffe à 100°. Chauffé dans une cornue, il se décompose, dégage beaucoup d'acide sulfureux qui entraîne de l'eau et une faible partie de la base, et laisse un résidu de charbon. Le sel sec peut se conserver sans s'altérer, mais la dissolution devient rouge. Il colore la peau d'abord en rouge, puis en brun. D'après l'analyse il se compose de $C^{20} H^{12} N \dot{H}^4 \dddot{S}$.

Le ***pyrophosphate naphtalidique*** est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il se précipite sous forme d'une poudre blanche quand on mélange les dissolutions alcooliques.

Le ***phosphate naphtalidique*** cristallise en aiguilles de sa dissolution dans l'alcool, dans lequel il est peu soluble. La dissolution aqueuse, bouillante et saturée le dépose en paillettes brillantes. Il rougit à l'air plus facilement que le précédent.

Quand on sature la base avec de l'***acide nitrique*** très-étendu, on peut obtenir un sel qui cristallise en petites écailles brillantes.

L'***oxalate naphtalidique*** cristallise avec deux proportions d'eau différentes. L'un des sels cristallise en verrues et contient 3 at. d'eau; l'autre contient 1 at. d'eau et cristallise en lames minces et étroites, douées de l'éclat de l'argent. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel qui contient 3 at. d'eau produit par la dissolution sèche une poudre brun-jaunâtre insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans l'alcool, d'où elle se dépose sans altération.

ANILINE. — Quand on traite la nitrobenzide de la même manière que le nitronaphtalase par l'hydrogène sulfuré, elle se convertit en aniline

(Rapp. 1841, p. 174). M. *Zinin*, qui n'a pas découvert au premier moment l'identité de cette base avec l'aniline, l'avait désignée par *benzidam*. Il l'a analysée et a décrit les sels qu'elle forme avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide sulfurique.

Le premier cristallise de la dissolution aqueuse en lames brillantes ; il sublime facilement et dépose une poudre formée d'aiguilles déliées. Il a une saveur salée et amère. L'alcool le dissout facilement ; il est anhydre et contient $C^{12} H^{10} + N H^4 Cl$.

Le sulfate cristallise en écailles semblables au sel naphtalidique. Il partage l'odeur et la saveur de la base, et rougit à l'air quand il est humide. Très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, il ne contient pas d'eau de cristallisation et se compose de $C^{12} H^{10} + N \dot{H}^4 \dddot{S}$.

La nitronaphtalèse produit aussi, avec l'hydrogène sulfuré, une base qui cristallise en aiguilles rouges déliées, mais qui n'a pas encore été étudiée.

ACROLÉINE. — On sait que, parmi les produits de la distillation des huiles grasses, on obtient une matière volatile dont l'odeur est extrêmement piquante et irritante, et qui rend ces distillations si pénibles. M. *Brandes* fut le premier qui sépara cette matière des autres huiles pyrogénées, et il l'appela acroléine. Il m'en envoya une petite quantité, il y a plusieurs années, et les expériences que j'ai pu faire sur ce corps, m'ont conduit à admettre que l'acroléine pouvait bien appartenir à la même classe de corps que l'aldéhyde (*Traité de Chimie*, VIII, page 618, Éd. All.), et que, de ce point de vue, elle méritait l'attention des chimistes.

M. *Redtenbacher* (1) a fait une recherche d'une grande importance pour la science sur la réaction singulière qui donne naissance à ce corps ; recherche qui se rattache à l'étude qu'il a faite des acides gras, et dont j'ai rendu compte dans le Rapport 1841, p. 122. Ce travail a présenté plusieurs difficultés, dont la principale était l'influence fâcheuse de l'acrinoléine sur la santé. Une seule goutte répandue dans le laboratoire donne des yeux rouges et pleurants à toutes les personnes qui s'y trouvent. Si l'on en répandait davantage, on pourrait facilement perdre connaissance ; et quand on est continuellement exposé dans une atmosphère qui contient de faibles quantités de ce corps volatil, ce que l'on ne peut guère éviter, on devient tellement sensible à son influence que les yeux s'enflamment et que l'on prend du dégoût pour une occupation qui produit un malaise et des souffrances physiques. Une difficulté guère moins grande en était la préparation. On obtient l'acroléine par la distillation des graisses, qui la fournissent constamment mélangée avec des acides gras et des huiles pyrogénées ; elle ne compose qu'une très-faible

(1) Correspondance privée.

partie du produit de la distillation, et il faut l'en séparer par de nouvelles distillations. Dans ces distillations elle est toujours accompagnée d'huiles plus volatiles, et elle se décompose par le contact de l'air, de sorte qu'on est obligé d'effectuer ces distillations dans un courant d'acide carbonique. Malgré tous ces soins, on ne l'obtient pas, de cette manière, à l'état de pureté.

M. *Redtenbacher* ne se laissa point décourager par les contrariétés que lui causèrent ces difficultés. Il était naturel de penser que l'acroléine n'était pas un produit de tous les principes de la graisse, de sorte qu'après s'être assuré de l'impossibilité de se procurer un produit pur au moyen du produit de la distillation de tous les principes de la graisse réunis, il soumit chaque produit isolément à la distillation, et il trouva que la glycérine donne lieu à l'acroléine. Après avoir essayé plusieurs méthodes pour obtenir l'acroléine à l'état de pureté, il réussit au moyen de la suivante :

On mélange de la glycérine, privée d'eau préalablement autant que faire se peut, avec de l'acide phosphorique, et on distille le mélange dans un courant de gaz acide carbonique sec et pur. Le produit de la distillation se compose de trois couches : la couche inférieure est une huile pesante et épaisse ; la couche du milieu est une liqueur aqueuse contenant un acide libre, et la couche supérieure est l'acroléine. On fait digérer le tout à une douce chaleur, avec de l'oxyde plombique, dans un vase fermé et rempli de gaz acide carbonique ; puis on distille et l'on ne recueille que le produit qui passe avant que la liqueur ait atteint la température de 52°. On sèche le nouveau produit sur du chlorure calcique fondu, et on le distille encore une fois en ayant soin de remplacer l'air par de l'acide carbonique.

L'acroléine qu'on obtient de cette manière est un liquide huileux, limpide, qui jouit d'un grand pouvoir réfringent. La saveur en est excessivement brûlante, et l'odeur abîme le nez et les yeux. Elle se dissout assez bien dans l'eau privée d'air, et donne une dissolution parfaitement neutre ; sous l'influence de l'air elle prend rapidement une réaction acide. Quand on laisse tomber une goutte d'acroléine sur du papier de tournesol, elle se fige au bout de peu d'instants et le papier devient rouge.

Dans l'air et dans l'oxygène elle s'oxyde très-rapidement et sépare ordinairement un corps blanc. En contact avec l'oxyde argentique, elle réduit ce dernier et donne lieu, en même temps à un sel argentique. L'acide sulfurique concentré la décompose immédiatement, dégage de l'acide sulfureux et précipite du charbon. Avec l'acide nitrique et même avec l'hydrate potassique elle détone et donne lieu à une résine qui a une odeur agréable. L'acide chlorhydrique la dissout en toutes proportions : dans une expérience il s'est déposé un corps noir qu'on ne pouvait pul

vériser que dans un mortier d'acier. Elle se dissout en toutes proportions dans l'éther. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans cette dissolution, à moins que ce ne soit du carbonate ammonique dû à de l'acide carbonique que la liqueur aurait pu contenir.

L'analyse de ce corps a aussi présenté des difficultés qu'on ne rencontre pas ordinairement. La volatilité dont il est doué a empêché de l'introduire dans le tube à combustion au moyen d'une ampoule qu'on laisse ouverte, et, quand l'ampoule est fermée, elle crève avec une telle violence que la masse peut être projetée hors du tube. Il faut, en outre, que l'ampoule renferme du chlorate potassique avec l'acroléine, car sans cette précaution elle forme un dépôt de charbon qui ne brûle pas.

Elle a fourni les résultats suivants (C = 75,854) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Calcul. C = 75,12
Carbone.	64,55	6	64,55	64,550
Hydrogène. . . .	7,27	8	7,08	7,125
Oxygène.	28,18	2	28,37	28,545

Le second calcul montre d'où vient l'excès d'hydrogène que le résultat de l'analyse semble présenter d'après le premier calcul. L'auteur a fait, du reste, sept analyses d'acroléine qui s'accordent assez bien avec celle-ci.

M. *Redtenbacher* a trouvé 1,85 pour la densité de la vapeur d'acroléine. Le poids de 6 vol. de carbone, 8 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'oxygène, à l'état de gaz, est égal à 7,7432 et $\frac{7,7432}{4} = 1,9358$; il serait difficile d'obtenir un résultat plus rapproché avec une matière aussi sujette à se modifier.

L'acroléine, sous l'influence de l'oxygène de l'air, s'oxyde et se convertit en un acide qui offre une telle ressemblance, tant sous le rapport de l'odeur que sous celui de la saveur et des propriétés chimiques, avec l'acide acétique, qu'on pourrait facilement les confondre. La meilleure manière de se procurer cet acide est d'ajouter de l'oxyde argentique à une dissolution d'acroléine dans l'eau, ou dans de l'eau qui contient de l'acroléine non dissoute, et de refroidir soigneusement le vase à l'extérieur. La réaction engendre une si forte chaleur que l'on perdrait une quantité notable d'acroléine si l'on ne refroidissait fortement par des moyens artificiels. Une partie de l'argent est réduite, et l'on obtient un sel argentique qui se sépare presque entièrement de la dissolution. On le traite ensuite par une quantité convenable d'eau bouillante qui dissout le sel et le dépose, par le refroidissement, en petites masses en forme de choux-fleurs ; mais à cet état il n'est pas encore assez pur pour pouvoir être soumis à l'analyse. Il faut le décomposer par l'hydrogène sulfuré, saturer l'acide libre par du carbonate sodique, distiller le nouveau sel sodique avec de l'acide sulfurique, et neutraliser l'acide qui passe

à la distillation par de l'oxyde argentique. Le sel d'argent obtenu après cette opération a été analysé et a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	C = 75,12
Carbone......	20,32	6	20,38	20,124
Hydrogène....	1,86	6	1,67	1,672
Oxygène.....	13,10	3	13,37	13,394
Oxyde argentique.	64,63	1	64,69	64,810

La formule du sel argentique est, par conséquent, $\dot{Ag} + C^6 H^6 O^3$; d'où il résulte que l'acide libre hydraté est $\dot{\bar{H}} + C^6 H^6 O^3$; il diffère donc de l'acide acétique, en ce qu'il contient 2 at. de carbone de plus dans le radical, et de l'acide formique en ce qu'il contient trois fois plus de carbone et d'hydrogène en atomes que la formule. M. *Redtenbacher* propose de l'appeler *acide acrolique*, mais il ajoute qu'il a l'intention de lui donner plus tard un autre nom qui se rattachera aux idées théoriques de sa formation.

Cet acide, à l'état concentré, est liquide et incolore; il a une odeur acide analogue à un rôti mariné; la saveur en est agréable et franchement acide; il distille sans subir d'altération, et se comporte avec les bases, presque identiquement, comme l'acide acétique.

Le *sel argentique* ne peut pas être distingué à la simple vue de l'acétate, et se rapproche de celui de l'acide formylique en ce que la dissolution dépose de l'argent réduit quand on la porte à l'ébullition; à l'état sec et à une température plus élevée il détone.

Le *sel sodique* est plus soluble que l'acétate et forme moins facilement des cristaux distincts. On ne peut l'obtenir qu'en petites verrues hérissées de pointes. Le *sel barytique* donne une masse gommeuse par la dessiccation. Le *sel plombique* produit des cristaux en forme de verrues.

L'acide acrolique se convertit facilement en acide acétique. Quand on dissout le sel argentique noirci à l'air dans de l'ammonique caustique, et qu'on sature ensuite l'ammoniaque par de l'acide nitrique, on obtient de l'acétate argentique qui se sépare. La liqueur aqueuse qui passe à la distillation, quand on soumet des graisses à la distillation sèche, contient de l'acide acrolique outre l'acide acétique. Si on la sature par de la soude, elle dépose de petits cristaux d'acétate sodique, et l'acrolate sodique reste dissous. Par l'évaporation, l'acétate cristallise le premier, mélangé avec un peu d'acrolate et vers la fin, on n'obtient que de ce dernier.

Quand on décompose l'acroléine par l'hydrate potassique, il se forme d'abord de l'acrolate potassique, qui ensuite se décompose lui-même et donne lieu à de l'acétate et à du formiate. Lorsqu'on distille de la glycérine avec de l'acide sulfurique ou un sulfoglycérate, on obtient con-

stamment de l'acide acrolique mélangé avec les produits de la distillation.

Le nitrate argentique produit, dans une dissolution d'acroléine, un précipité blanc caillebotté, et l'odeur de l'acroléine disparaît. Le précipité noircit au bout de quelques instants et surtout quand on chauffe, et la dissolution renferme ensuite de l'acrolate argentique.

L'acroléine étant un corps parfaitement neutre, a très-peu d'affinité pour les bases, de sorte qu'on ne peut guère supposer que ce précipité blanc soit une combinaison d'acroléine et d'oxyde argentique, on est plutôt porté à croire qu'il contient un oxyde du radical $C^6 H^6$, résultant d'une certaine quantité d'hydrogène qui se serait séparée et qui aurait dû en même temps précipiter de l'argent réduit, ou bien d'un dégagement de gaz nitreux et, dans ce cas, le sel serait $\dot{A}g + C^6 H^6 O^2$ de l'acrolite argentique; suppose-t-on, au contraire, qu'il soit dû à la séparation de 1 équiv. d'hydrogène et de 1 at. d'oxygène, on aurait un composé de la forme $\dot{A}g + C^6 H^6 O$, de l'hypacrolite argentique.

Quand on expose une dissolution d'acroléine dans l'eau à une absorption d'oxygène limitée, il s'en sépare un corps blanc indifférent, insoluble dans l'eau et dans tous les autres liquides et la liqueur contient de l'acide acrolique.

L'analyse de ce corps blanc a conduit à la formule $C^{10} H^{14} O^4$, bien qu'on ait obtenu, en général, un assez grand excès d'hydrogène relativement à cette formule; on peut cependant en expliquer la formation, en admettant que 6 at. d'acroléine absorbent 5 at. d'oxygène et donnent lieu à 1 at. d'acide acrolique et à 5 at. de ce corps.

Si, maintenant, on considère ces métamorphoses depuis la glycérine jusqu'à la formation de l'acide acrolique, on voit que la glycérine, dans l'état où elle constitue la copule de l'acide sulfo-glycérique, dans lequel elle se compose de $C^6 H^{14} O^5$, perd 3 $\dot{H}$ sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre et donne naissance à l'acroléine $= C^6 H^8 O^2$, qui ne peut pas être la base des huiles, ou l'oxyde lipylique, puisqu'elle ne possède pas la propriété de se combiner avec les acides. L'analogie que j'ai signalée entre l'acroléine et l'aldéhyde est pleinement confirmée par les métamorphoses qu'éprouve l'acroléine par l'action de l'air. L'aldéhyde, $C^4 H^8 O^2$, est à l'acroléine, $C^6 H^8 O^2$, comme l'acide acétique, qui résulte de l'oxydation de l'aldéhyde, est à l'acide acrolique, c'est-à-dire :: $C^4 H^6 O^3 : C^6 H^6 O^3$; et il paraît en outre qu'il existe pour tous les deux les mêmes degrés d'oxydation intermédiaires. Mais la formation de l'acroléine au moyen de la glycérine, ne présente pas une analogie aussi complète avec celle de l'aldéhyde au moyen de l'alcool; car la glycérine perd le même nombre d'équivalents d'oxygène et d'hydrogène, tandis que l'alcool perd 2 équiv. d'hydrogène sur 1 équiv. d'oxygène. Nous avons vu également dans ce qui précède, p. 255, que la formation de la glycérine

au moyen de l'oxyde lipylique, n'est pas parfaitement analogue à celle de l'alco au moyen de l'oxyde éthylique.

En attendant, si l'on veut étendre ces comparaisons, on trouvera que nous possédons une foule de corps qui sont, à l'égard de certains acides, ce que l'aldéhyde est à l'égard de l'acide acétique ; ainsi, par exemple, l'essence d'amandes amères, $C^{14} H^{12} O^{2}$, est un aldéhyde relativement à l'acide benzoïque $C^{14} H^{10} O^{3}$. Il y aurait, toutefois, bien peu d'avantage à vouloir comprendre tous ces corps dans une seule classe, dont l'aldéhyde serait le prototype, car, de cette manière, on rapprocherait inévitablement des corps très-différents. Il faudrait avoir égard non-seulement à l'analogie des modifications de composition, mais aussi à l'analogie des caractères physiques et chimiques.

L'aldéhyde et l'acroléine semblent appartenir néanmoins à une même classe de corps, parce qu'ils se ressemblent non-seulement en ce qu'ils donnent lieu à des acides analogues, par la perte de 1 équivalent d'hydrogène et l'absorption d'un atome d'oxygène, mais aussi en ce qu'ils sont tous deux des corps très-volatils, doués d'une odeur pénétrante et suffocante.

HUILE DE BOULEAU. — M. *Sobrero* jeune (1) a examiné l'huile de bouleau, dite huile russe, qu'on fabrique en grand en Russie, en soumettant l'écorce blanche de bouleau à la distillation sèche. Elle a la consistance d'un goudron visqueux ; elle donne, à la distillation, une huile brune et fétide et laisse un résidu noir et résineux.

Quand on soumet cette huile à une nouvelle distillation, le point d'ébullition monte constamment, le premier produit est jaune, il a une odeur analogue à celle de la térébenthine et qui rappelle celle de la fumée de l'écorce ; plus tard on obtient des huiles plus colorées, qui ont une odeur empyreumatique et qui sont moins fluides ; elle laisse un résidu résineux. M. *Sobrero* a recueilli le produit obtenu à la température de 100° et l'a divisé en quatre portions qu'il a analysées. Le premier quart contenait 1,03 p. 100 d'oxygène et 87,30 p. 100 de carbone, et le dernier 7,49 p. 100 d'oxygène et 82,32 p. 100 de carbone ; ce qui prouvait évidemment que l'huile ainsi obtenue était un mélange d'une huile oxygénée et d'une huile non oxygénée.

Pour se procurer cette dernière, il traita l'huile russe brute par une lessive de potasse caustique, pour en extraire l'acide libre et la résine, et la distilla ensuite à 100°. Le produit de la distillation était encore jaunâtre, mais il a pu l'obtenir presque incolore en le traitant à plusieurs reprises par de l'eau de chaux qui en séparait une matière floconneuse. Il a soumis l'huile, ainsi purifiée, à une distillation à 100° dans un courant d'acide carbonique et n'a recueilli qu'une petite portion du produit, qu'il a distillée plusieurs fois de la même manière, jusqu'à ce qu'enfin il

(1) Journ. de Chim. et de Pharm., II, 207.

ait obtenu l'huile non oxygénée isolée, qu'il a séchée sur du chlorure calcique fondu et distillée derechef dans un courant de gaz acide carbonique.

Cette huile est incolore, elle a une odeur de térébenthine faible, agréable, et qui rappelle celle de la fumée d'écorce de bouleau. La pesanteur spécifique à 20° en est 0,847; le point d'ébullition constant est à 156°. La densité de son gaz est 5,28 d'après l'expérience. Quand on la refroidit à — 17°, elle se trouble et dépose des flocons blancs. Elle jaunit à l'air, absorbe une quantité considérable d'oxygène, mais la quantité d'acide carbonique qui se forme est très-inférieure à celle qui correspond à l'oxygène absorbé, et, enfin, elle se résinifie. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement; elle absorbe le gaz acide chlorhydrique et noircit, mais elle ne donne pas lieu à une combinaison analogue au camphre. D'après l'analyse, elle est composée de (C = 75,0):

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	88,05	10	88,23
Hydrogène.	11,95	16	11,76

10 volumes de carbone et 16 volumes d'hydrogène condensés en 1 volume, ne pèsent que 4,7028. C'est une erreur de calcul qui a conduit M. *Sobrero* à admettre le nombre 5,3182 pour la densité de son gaz. Il pourrait bien se faire que cette huile fût un mélange de deux huiles polymériques, à en juger par la différence qui existe entre les pesées du gaz et le calcul des résultats de l'analyse.

L'acide nitrique la résinifie sans produire de la bétuline.

L'HUILE DE SUCCIN. — M. *Elsner* (1) a examiné l'huile pyrogénée du succin. Il a employé pour ses expériences l'oleum succini rectificatum, dont la pesanteur spécifique est 0,8975 à 16° et qui n'oxyde pas le potassium. Elle était composée de 84,00 de carbone, 8,60 d'hydrogène et 7,40 d'oxygène.

Soumise à une nouvelle distillation elle entre en ébullition à 130° : à 140°, l'ébullition était très-forte et le point d'ébullition monta peu à peu jusqu'à 260°; à cette époque on interrompit l'expérience et il resta dans la cornue de la colophane de succin.

On mélangea ensuite le produit de la distillation avec vingt fois son volume d'acide sulfurique concentré dans un vase très-élevé, et l'on agita fortement le mélange, qui prit une couleur brune, mais qui ne s'échauffa pas et ne dégagea ni de l'acide sulfureux ni de l'acide carbonique. Après avoir laissé reposer le tout convenablement, le liquide s'est séparé en une huile incolore, surnageant sur l'acide brun, avec lequel on n'a pas fait d'autres expériences.

L'huile reprise par l'eau et agitée avec cette dernière, mit en liberté

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, 97.

une petite quantité d'une graisse floconneuse analogue à de la paraffine, et se rassembla à la surface sous forme d'une couche limpide.

Après avoir été séchée au moyen de chlorure calcique, on la soumit à une nouvelle distillation, pendant laquelle le point d'ébullition monta jusqu'à 280°. A cette époque on arrêta l'opération, et il resta dans la cornue une masse résineuse.

L'huile est incolore; elle a une odeur qui rappelle les fruits mûrs, et une pesanteur spécifique de 0,645 à 19°. Elle dissout l'iode et se colore en brun, le potassium ne s'y altère pas, l'alcool à 0,81 la dissout ainsi que l'éther; l'acide nitrique la résinifie et donne lieu au soi-disant musc artificiel, ce produit a une odeur de musc très-persistante et étonnamment forte.

Elle est composée de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	84,69	32	84,619
Hydrogène. . .	11,97	54	11,860
Oxygène. . . .	3,34	1	3,521

Malgré la coïncidence parfaite entre l'expérience et le calcul, on ne peut guère admettre le résultat de ce dernier. La variabilité du point d'ébullition de l'huile, témoigne évidemment d'un mélange formé probablement d'une huile oxygénée et d'une huile non oxygénée. M. *Elsner* a proposé de la désigner par le nom de *eupione de succin*, qui toutefois ne pourrait être appliquée qu'à la partie non oxygénée, parce qu'un eupione ne peut pas contenir de l'oxygène, s'il doit son nom à l'analogie qu'il présente avec ce que nous avons appelé eupione jusqu'à présent.

Le musc artificiel, suivant M. *Elsner*, est de l'acide nitrique copulé avec une matière résineuse, qui communique à l'acide copulé les propriétés extérieures d'une résine. Il se combine avec les bases et forme des sels qui se détruisent avec dégagement de gaz oxyde nitrique sous l'influence de la chaleur.

Un excès d'hydrate potassique le détruit avec dégagement d'ammoniaque. Une dissolution alcoolique de musc artificiel produit dans une dissolution alcoolique d'acétate plombique un précipité brun-clair, qu'on a lavé avec de l'alcool et soumis ensuite à l'analyse (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	32,41	15	32,34
Hydrogène. . . .	2,90	16	2,81
Nitrogène. . . .	4,45	2	5,09
Oxygène.	20,62	7	20,13
Oxyde plombique	39,64	1	39,63

$= C^{15} H^{16} O^{2} + \dot{P}b \ddot{\ddot{N}}$. Cette combinaison n'a cependant point été pré-

parée avec de l'huile purifiée, mais avec l'huile de succin jaune ordinaire, qui contient une quantité considérable de résine, qui a bien pu influer notablement sur la composition du produit pur.

Cacodyle. — M. *Bunsen* a continué ses recherches sur les combinaisons du cacodyle, et me les a communiquées; c'est avec son autorisation que je reproduirai ici, et avec ses propres termes, les résultats nouveaux auxquels il est arrivé :

« Quand on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré sec sur de l'acide cacodylique ($= C^4 H^{12} As^2 + 3 O$), ils se décomposent réciproquement avec une telle énergie, que si l'on ne refroidit pas la boule qui contient l'acide, on court risque de perdre le tout à cause de la chaleur qui se développe. De l'eau et du soufre se dégagent et il reste $\overset{\prime\prime}{Kd}$. L'acide iodhydrique donne lieu à $Kd\,\bar{I}$, à de l'iode et à de l'eau. L'acide chlorhydrique produit un surchloride cacodylique hydraté, $Kd\,\bar{G}l^3 + 3\,\dot{\bar{H}}$.

Voici la série des combinaisons oxydées du cacodyle, $C^4 H^{12} As^2 = Kd$:

Oxyde cacodylique. . . . $= Kd + O$

Cacodylate cacodylique. . $= Kd + 2 O = \dot{Kd} + \dddot{Kd}$

Acide cacodylique. . . . $= \dddot{Kd}$

$\dot{Kd} + \dddot{Kd}$ n'a pas encore pu être préparé à un degré de pureté suffisant pour pouvoir être analysé, mais il n'y a plus aucun doute qu'il existe réellement. Il constitue le liquide visqueux qui se forme par l'oxydation de l'oxyde cacodylique aux dépens de l'air, et qui se décompose sous l'influence de la chaleur en oxyde cacodylique et acide cacodylique.

Le cacodyle donne lieu aux mêmes degrés de combinaison avec le soufre, savoir : $\overset{\prime}{Kd}$, $\overset{\prime\prime}{Kd}$ et $\overset{\prime\prime\prime}{Kd}$. Le degré intermédiaire est celui qui jouit de la plus grande stabilité, et se compose évidemment, comme on le verra plus bas, de $\overset{\prime}{Kd} + \overset{\prime\prime\prime}{Kd}$; d'un autre côté il paraît que $\overset{\prime\prime\prime}{Kd}$ ne peut pas exister à l'état d'isolement. Ce dernier composé est un sulfide qui donne lieu à des sulfosels stables, et $\overset{\prime}{Kd}$ est une sulfobase. La meilleure manière d'obtenir $\overset{\prime\prime}{Kd}$ est d'ajouter un atome de soufre à $\overset{\prime}{Kd}$. Le sulfure cacodylique dissout le soufre avec production de chaleur et se prend en masse cristalline. Quand on redissout ensuite cette masse dans de l'alcool anhydre bouillant et qu'on mélange la dissolution avec de l'alcool étendu, jusqu'à ce qu'à $+ 40°$ elle commence à se troubler, elle dépose alors peu à peu le sulfocacodylate cacodylique en beaux cristaux blancs, qui ont une composition constante. L'analyse de ces cristaux a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	17,62	4— 8	17,74
Hydrogène. . .	4,33	12—24	4,35
Arsenic. . . .	54,87	2— 4	54,56
Soufre.	23,16	2— 4	23,35

Le mercure le réduit à la température ordinaire à l'état de $\acute{K}d$, mais à 200° il lui enlève même le second atome de soufre et met le cacodyle en liberté.

Le sulfide cacodylique se combine presque avec toutes les sulfobases pour former des sulfocacodylates. Ces combinaisons ont une grande stabilité et supportent très-bien une température de 100° sans se décomposer. On obtient aisément les combinaisons avec les sulfures métalliques, quand on verse une dissolution alcoolique d'un acétate ou d'un chlorure dans une dissolution alcoolique de $\dot{K}d + \ddot{K}d$. $\dot{K}d$ échange le soufre avec l'oxyde métallique, $\acute{R}\ddot{K}d$ se précipite et $\dot{K}d\,\bar{A}$ reste dans la dissolution. Si l'on ajoute un excès du sel métallique, alors l'excès de l'oxyde métallique enlève du soufre au sulfide cacodylique et le sulfure métallique qui se précipite est mélangé avec le sulfosel. Il faut donc avoir soin, quand on prépare ces combinaisons, de ne jamais décomposer toute la quantité de $\dot{K}d + \dddot{K}d$, contenue dans la dissolution.

Le *sulfocacodylate argentique* peut être préparé tout simplement en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur $\dot{A}g\,\dddot{K}d$. Cette combinaison est une masse blanche, analogue à du papier mâché, qui en séchant forme des couches adhérentes comme celle du papier, et qui sont inaltérables à l'air.

Le *sel cuivreux* est une poudre fine d'un jaune de jaune d'œuf, inaltérable à l'air et insoluble dans tous les liquides qui ne la décomposent pas. Soumise à la distillation sèche elle laisse un résidu de $\acute{G}u$ et produit du soufre et du $\ddot{K}d$ qui distillent.

D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	10,4	4	10,4
Hydrogène. . . .	2,5	12	2,5
Arsenic.	31,5	2	31,9
Soufre.	28,5	4	28,2
Cuivre.	27,1	2	27,0

$= \acute{G}u + \ddot{K}d$.

Le *sel aureux* forme une poudre jaune-blanchâtre fine et pesante,

sans odeur ni saveur, inaltérable à l'air et qui laisse un résidu d'or à la distillation sèche. L'analyse a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	6,60	4	6,56
Hydrogène. . . .	1,76	12	1,62
Arsenic.	20,74	2	20,74
Soufre.	17,17	4	17,46
Or.	53,73	2	53,93

$= \dot{A}u + \overset{\prime\prime\prime}{K}d$. Les sels qui donnent lieu à ces deux combinaisons auraient dû donner naissance à une sulfobase plus sulfurée ; mais au lieu de cela il se forme de l'acide cacodylique qui reste en dissolution dans la liqueur.

Le *sel bismuthique* se précipite en longues aiguilles capillaires qui se transforment presque immédiatement en écailles cristallines, jaunes, pesantes et douées d'un éclat nacré $= \overset{\prime\prime}{\bar{B}}i\ \overset{\prime\prime\prime}{K}d$; elles contiennent 29,46 p. 100 de bismuth, 26,74 de soufre et 43,8 de cacodyle.

Le *sel plombique* est celui qui cristallise le mieux : il forme de très-belles écailles blanches douées de l'éclat de la nacre de perle $= \acute{P}b\ \overset{\prime\prime\prime}{K}d$. Il contient 37,88 de plomb, 23,55 de soufre et 38,57 de cacodyle.

L'antimoine donne aussi lieu à un sel semblable, mais qui n'a pas été analysé.

Ces expériences semblent prouver de la manière la plus évidente l'existence de radicaux composés. Le cacodyle est un métalloïde composé, qui se combine en proportions multiples avec d'autres métalloïdes (oxygène, soufre, corps halogènes) : la nature de ces combinaisons dépend du métalloïde simple, qu'elles contiennent ; elles peuvent être base, ou acide, ou sulfide, ou sel (haloïde), et ici, comme pour les métalloïdes simples, l'affinité diminue avec le nombre des multiples.

La combinaison qui résulte de la réaction du gaz acide chlorhydrique sec sur l'acide cacodylique anhydre, présente quelques propriétés remarquables. Le gaz est absorbé avec une production de chaleur prodigieuse, point d'eau n'est mise en liberté et l'acide saturé de gaz chlorhydrique, se convertit en un liquide incolore, oléagineux, qui forme une masse cristalline par le refroidissement. Ce corps est composé de $Kd\ \mathrm{Gl}^3 + \dot{H}$ (1), il attire l'humidité de l'air et répand des vapeurs dans l'air ; en dissolution dans l'eau il produit les réactions de $\dddot{K}d$ et de

(1) Il serait possible que cette combinaison fût semblable à celle d'acide borique et d'acide fluorhydrique, savoir : $\dddot{K}d + 3\ H\ Gl$, puisque la dissolution dans l'eau la fournit inaltérée après l'évaporation.

H̶ G̶l. On peut en évaporer la dissolution à siccité sans l'altérer, et on peut aussi le préparer en dissolvant de l'acide cacodylique dans de l'acide chlorhydrique évaporant et fondant le résidu. Quand on le chauffe à 180° il se décompose et, si l'on opère dans une cornue munie d'une allonge tubulée, il reste dans la cornue un résidu blanc, qui est de l'acide arsenieux. Le liquide qui distille est un mélange de chlorure cacodylique avec Kd G̶l + Kd G̶l^3, ou bien une combinaison de ce chlorure avec une proportion plus forte mais déterminée de surchloride cacodylique, et se distingue par une odeur excessivement irritante, qui se manifeste plutôt par une douleur très-pénible dans les yeux et dans le nez, et qui produit au bout de quelques instants une douleur très-aiguë dans le cervelet. Le gaz qui s'échappe ressemble au chlorure méthylique tant par ses propriétés chimiques que par sa composition ; il se forme en même temps que l'acide arsenieux et par la réaction qui donne lieu à ce dernier. Une partie de l'acide cacodylique se décompose de telle manière que l'arsenic se combine avec l'oxygène pour former de l'acide arsenieux, tandis que le reste $C^4 H^{12}$ donne lieu à 2 at. de méthyle $= 2\, C^2 H^6$, qui se combinent avec 4 at. de chlore et forment $2\, C^2 H^6$ G̶l. L'abondance de $\dddot{\text{A̶s}}$ et de $C^2 H^6$ G̶l qu'on obtient, est due au chlore qui est nécessaire pour former la combinaison chlorée dont l'odeur est si piquante.

Quand on mélange une dissolution alcoolique de chlorure cuivrique avec une dissolution alcoolique d'acide cacodylique, il se précipite une poudre jaune-verdâtre, inaltérable à l'air et qui se dissout dans l'acide chlorhydrique. L'analyse de ce précipité a conduit à la formule $2\, \dot{Cu}\, \dddot{Kd}^2 + 7$ Cu G̶l.

On obtient de la même manière au moyen du chlorure mercurique et de l'acide cacodylique un sel cristallisé en écailles soyeuses, qui donne des aiguilles quand on le soumet à une nouvelle cristallisation. Il est peu soluble dans l'alcool, bien soluble dans l'eau et fond quand on le chauffe. Il renferme 1 atome d'acide cacodylique, 2 at. de mercure et 3 équivalents de chlore ; on peut donc en représenter la composition par Hg^2 $\text{G̶l}^3 + \dddot{Kd}$, ou bien, puisqu'on ne connaît pas de Hg^2 G̶l^3, par (Hg G̶l $+ \dddot{Kd}) + (2$ Hg G̶l $+ \dddot{Kd}$). »

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PLANTES. — M. *Reinsch* (1) a analysé la racine de ononis spinosa ; M. *Buchner* jeune (2) celle de angelica archangelica ; M. *Wiegand* (3) celle de vera-

(1) Buchner's Repert., XXVI, 12.
(2) Ibid., p. 145.
(3) Pharm. centr. Blatt, 1842, p. 309.



trum album ; M. *Riegel* (1) l'écorce, les feuilles et les fleurs de prunus padus; M. *Reinsch* (2) les graines de nigella damascena; et M. *Filhol* (3) les capsules de papaver rhœas.

(1) Pharm. centr. Blatt., 1842, p. 342.
(2) Ibid., p. 318.
(3) Journ. de Chim. et de Pharm., II, 510.

CHIMIE ANIMALE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Pendant les quinze dernières années c'est la chimie végétale qui a été l'objet principal des recherches chimiques, et maintenant l'on commence peu à peu à diriger l'attention sur la chimie animale.

M. *Mulder* a fait le premier pas à cet égard, par la découverte importante et si riche en conséquences pour le physiologiste, que les éléments albumineux des animaux, aussi bien que des plantes, ont pour base une combinaison organique, la protéine, qui est parfaitement identique dans ces deux classes de corps vivants, et qui se combine, en proportions différentes, avec le soufre, le phosphore, le phosphate calcique et d'autres matières, pour donner lieu aux différentes variétés de combinaisons que nous appelons fibrine, albumine et caséine; elle se combine en outre avec de nouvelles proportions d'oxygène, sans que le rapport des autres éléments en soit altéré. Les expériences de chimie animale qui ont été faites depuis lors et qui se feront à l'avenir, formeront un riche magasin que les physiologistes exploiteront pour jeter une nouvelle lumière dans leur belle science, dont le développement a été arrêté pendant si long-temps parce qu'elle n'avait pas encore de base solide et parce qu'elle exige une grande expérience et des connaissances de détail de différentes natures, en anatomie, en physiologie, en pathologie et en chimie, qu'une personne seule ne peut acquérir que difficilement. Les anatomistes et les physiologistes trouvent rarement le temps nécessaire pour se procurer les connaissances de chimie indispensables, et ceux qui, au contraire, ont acquis ces dernières n'ont pas de temps de reste pour faire une étude approfondie d'anatomie et de physiologie; le développement de cette science a donc dû nécessairement être retardé. Peut-être semble-t-il que le chimiste pourrait facilement arriver à débrouiller la partie chimique de la physiologie animale, mais il n'en est rien; un physiologiste qui est chimiste mais qui ne possède pas de connaissances anatomiques profondes, s'attache momentanément

à des résultats qui sont probables (1), du point de vue chimique ou physique, et est continuellement exposé à donner des explications erronées, faute de connaissances exactes en ce qui concerne la partie anatomique ou physiologique de ses recherches, et d'un autre côté les physiologistes, proprement dits, appréhendent souvent et avec raison qu'il n'est pas arrivé à une explication plus exacte pour la partie chimique que pour ce qui est du ressort de l'anatomie et de la physiologie.

Quand de nouvelles théories commencent à surgir, on désire plutôt en faire immédiatement l'application que de les soumettre préalablement à un examen rigoureux et pénible.

On n'attend pas que le fruit de l'arbre de la science tombe de lui-même à la maturité, mais on le cueille long-temps auparavant et l'on se dispute le faux honneur d'être le premier à offrir une corbeille de fruits verts. Voilà le tableau qu'offre aujourd'hui l'histoire de la chimie physiologico-animale.

En attendant la chimie animale s'est enrichie, dans le cours de l'année qui vient de s'écouler, de plusieurs ouvrages excellents.

La seconde partie de la chimie médicinale de M. *F. Simon*, dont la première partie a été mentionnée dans le Rapport 1841, p. 257, a paru depuis lors en deux cahiers. Elle renferme, ainsi que la première partie, un grand nombre de résultats propres à l'auteur, et qui n'ont pas été publiés dans les journaux scientifiques. Je ne saurais m'étendre ici sur tous les détails qui y sont énumérés, et je peux d'autant mieux renvoyer le lecteur à l'ouvrage original, que ce dernier est d'une haute importance pour tout chimiste ou médecin qui veut être au courant des progrès de la science. Il contient une exposition complète de tous les faits acquis à la chimie animale jusqu'au moment de la publication.

M. *Marchand* a commencé à publier un *Traité de chimie physiologique* (2) qui promet d'être d'un grand intérêt et dont deux livraisons ont paru.

M. *R. Wagner* de concert avec plusieurs chimistes et physiologistes, a publié le commencement d'un *Dictionnaire de physiologie appliquée à la pathologie physiologique* (3), qui comprend également la partie chimique de la physiologie, et qui fait connaître plusieurs recherches inédites.

(1) C'est ainsi que nous avons vu dans des ouvrages chimico-physiologiques que le cœur est une pompe foulante et une pompe aspirante ; que c'est le sang veineux qui sécrète l'urine ; que le sang artériel, avant de retourner aux poumons, traverse les reins, et que le sang veineux traverse le foie, etc., etc., circonstances qui prouvent toutes que l'auteur qui les a avancées n'avait pas étudié suffisamment les bases de la science qu'il voulait développer.

(2) Berlin, 1842, édit. Simion.

(3) Brunswick, 1842, édit. Fr. Wieweg et fils.



Parmi les ouvrages de ce genre c'est celui de M. *Liebig : Chimie organique appliquée à la physiologie et à la pathologie* (1), qui a le plus attiré l'attention. Il a été traduit presque simultanément en plusieurs langues et a eu partout l'approbation générale des lecteurs. Les louanges nombreuses et bien méritées que cet auteur a recueillies à la suite de ses recherches analytiques dans la chimie organique, seront encore rehaussées par ce dernier travail. Il a traité son sujet avec une vivacité dans le style qui prouve une persuasion complète de l'exactitude des opinions qu'il avance, et cette persuasion doit nécessairement convaincre la plupart des lecteurs, ou ceux du moins qui ne se sont pas occupés d'une manière spéciale d'études physiologiques (2).

Cet ouvrage est divisé en trois parties, dont la première traite de l'origine de la chaleur animale et de la nutrition du corps animal (3). Je ne peux donner ici qu'un résumé très-court de ses opinions, et cela même est peut-être inutile, car aucun savant ne négligera de les chercher dans l'ouvrage original.

La base dont il part est que *l'action réciproque des principes alimentaires et de l'oxygène transportés dans l'organisme par l'effet de la circulation du sang, est la cause de la chaleur animale.*

Suivant notre auteur, la chaleur du corps est constamment et dans toutes les circonstances un effet de la combinaison d'éléments combustibles avec l'oxygène.

Le carbone et l'hydrogène des aliments, qui dans l'organisme s'unis-

(1) Brunswick, 1842, édit Fr. Wieweg et fils.

(2) Mon honorable ami, M. *Liebig*, m'a donné une preuve de son amitié distinguée en me dédiant cet ouvrage. Qu'il me soit permis de lui en exprimer ici ma reconnaissance sincère et cordiale. La physiologie animale a été mon étude de prédilection depuis les années que j'ai passées à l'Université ; mes premiers travaux l'avaient pour but exclusif, et plus tard elle a été, à différentes reprises, l'objet de plusieurs recherches. Mes opinions diffèrent, sur un grand nombre de points, de celles qui sont exposées dans cet ouvrage. J'envisage, entre autres, comme une base incontestable pour toute science, que l'on doit faire une distinction rigoureuse entre les certitudes et les probabilités, et par conséquent que les véritables bases sur lesquelles on doit développer une démonstration scientifique ne permettent pas à l'auteur de s'efforcer à persuader au lecteur que des probabilités sont des vérités établies. Quelques probabilités peuvent bien, avec le temps, s'élever, par une nouvelle lumière, à devenir des certitudes ; mais la plupart d'entre elles retombent quand la lumière disparaît. Deux amis ne doivent jamais considérer une différence d'opinion sur des choses comme une preuve d'une diminution de considération ou d'affection, ou d'une amitié refroidie. Si cela arrive, c'est un malheur ; mais l'intérêt de la science ne doit jamais être mis de côté pour des considérations particulières.

(3) Ce mémoire a paru séparément dans Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 189 et 241.

sent à l'oxygène pour former l'un de l'acide carbonique, l'autre de l'eau, doivent produire dans cette circonstance autant de chaleur que s'ils brûlaient directement dans l'air ou dans l'oxygène.

L'animal ressemble à cet égard à un poêle dont on entretient la chaleur par un combustible. Les principes alimentaires, au moins une certaine classe d'entre eux, et les éléments employés à l'entretien de la vie, sont le combustible qui entretient la température du corps en se convertissant en acide carbonique et en eau. Le charbon qui n'est pas brûlé sert en grande partie à former la bile et une autre partie se combine avec le nitrogène des principes nitrogénés qui ont servi et sort du corps sous forme d'urée. La température du corps est invariablement la même, et elle se conserve quand l'animal se trouve dans une atmosphère d'une température différente et qui enlève au corps une quantité différente de chaleur; parce que l'animal exposé au froid a plus d'appétit et mange davantage, et que la quantité d'oxygène qui pénètre par la respiration est plus grande quand la température est plus basse. Un vêtement chaud pourrait donc à cet égard remplacer les aliments.

Celui qui a faim a en même temps froid, faute de combustible intérieur nécessaire, et il maigrit parce que la combustion des éléments de son corps, qui doivent servir à conserver la température, les diminue peu à peu; de sorte que la respiration, qui est si nécessaire pour l'entretien de la vie, est cependant précisément ce qui détruit la vie de celui qui a faim, ou qui a une longue maladie chronique, en ce qu'elle consomme les éléments du corps nécessaires à la vie, plus vite qu'ils ne sont remplacés.

La combustion qui engendre la chaleur animale ne s'opère pas dans les poumons et ce n'est pas là que le développement de chaleur a lieu, cette production de chaleur s'effectue pendant la circulation du sang; il en résulte de l'acide carbonique et de l'eau qui s'échappent du sang dans les poumons, tandis que le sang, ou mieux les globules sanguins, absorbent l'oxygène qui entre en circulation pour donner lieu de nouveau à de l'acide carbonique et à de l'eau aux dépens des matières avec lesquelles il vient en contact.

Les principes alimentaires sont de deux espèces différentes : les principes nitrogénés et les principes non nitrogénés. Les premiers servent à la reproduction des éléments modifiés et ensuite brûlés par l'action vitale, et deviennent à leur tour combustible, les seconds servent uniquement de combustible. Quand un animal se nourrit d'éléments qui ne contiennent pas ces derniers, alors les premiers donnent lieu aux principes qui servent de combustible, c'est-à-dire à la graisse.

M. *Liebig* croit même que la bile passe aussi dans le sang et qu'elle subit là l'acte de la combustion. M. *Liebig* a fait un calcul sur la manière dont il se représente la formation de la graisse au moyen des prin-

cipes alimentaires (nous reviendrons plus tard sur ce sujet), et croit que le but principal de la graisse est de servir de magasin de combustible.

Plus un auteur occupe une position élevée, plus ses opinions méritent d'être approfondies et contrôlées.

Est-ce réellement un fait suffisamment démontré que la source principale de la chaleur animale réside dans les actions chimiques, qui ont lieu dans les corps vivants, pour qu'on puisse l'admettre comme un axiome? Que ces actions puissent produire des changements de température, cela certes est évident; mais il n'en résulte nullement qu'elles constituent la source principale de la température intérieure invariable d'un corps vivant. Celui qui a suivi avec attention les recherches des physiologistes sur les phénomènes qui accompagnent la chaleur animale, ne pourrait en aucune façon admettre cet axiome.

Les expériences de M. *Brodie*, de M. *Chossat* et d'autres, ont conduit à des résultats incompatibles avec cet axiome et ont montré que la production de chaleur dans le corps animal est une fonction des nerfs de la huitième paire, et que cette chaleur cesse quand on les coupe, bien que la respiration continue et que le combustible ne manque pas. Mais même dans la vie ordinaire, combien de fois le cas ne s'est-il pas présenté, où chez un homme, jouissant du reste d'une bonne santé, les pieds se refroidissent beaucoup au-dessous de la température normale du corps et paraissent très froids relativement à une main qui est à la température moyenne; tandis que le front du même homme est brûlant; c'est-à-dire à une température très-supérieure à la température normale : et cela à la suite d'une impression subite, telle qu'une grande émotion! — Toute personne qui raisonne et qui réfléchit à cela doit évidemment penser que « l'action réciproque des principes alimentaires et de l'oxygène répandus dans l'organisme par l'effet de la circulation » ne peut pas être la cause de l'augmentation de chaleur dans un endroit et d'un abaissement de température dans un autre, mais que ces changements sont dus à une autre cause, et que la cause, qui peut produire un développement de chaleur plus que naturel à un endroit, doit être la véritable source de la chaleur du corps, qui a été dérangé dans ses fonctions normales, et qu'elle siége dans le système nerveux ou dans certaines parties de ce dernier.

C'est un fait reconnu, que la combustion et la combinaison chimique en général ne sont pas la seule source de la chaleur. Le frottement et le courant électrique en produisent aussi. Mais nous ne pouvons pas même admettre que la production de chaleur dans l'organisme, soit due à une circonstance qui nous soit connue. — Nous connaissons sans aucun doute une foule de causes qui donnent lieu à des courants électriques, mais avons-nous la moindre idée de la source de ces puissants courants électriques qui se développent dans une partie du système nerveux de

certains poissons, qui semblent être subordonnés à la volonté du poisson, et dont ce dernier fait usage pour se défendre ou pour tuer sa proie ? Ne pouvons nous pas être dans une position analogue relativement à la manière dont les nerfs de la huitième paire entretiennent la température de l'organisme ?

Mais si la chaleur animale est une fonction du système nerveux, tout en accordant que les actions chimiques qui s'opèrent dans l'intérieur du corps peuvent y contribuer, sans toutefois en être la cause immédiate, à quoi sert alors toute cette explication sur la production de chaleur au moyen de la combustion des principes alimentaires ! C'est une invention ingénieuse qu'on n'aurait pas dû établir comme une vérité irrécusable. Le naturaliste rigoureux peut aussi se permettre de développer des hypothèses, mais il doit les donner pour ce qu'elles sont.

La seconde partie traite de la *métamorphose chimique dans les tissus de l'organisme*. Elle renferme des calculs sur la manière dont un élément peut donner lieu à un autre élément, au moyen d'une addition d'hydrogène ou d'oxygène ou de tous les deux, ou par une soustraction d'acide carbonique, d'ammoniaque ou d'eau. Ce calcul est sans aucun doute prématuré. Il est impossible dans l'état actuel, de distinguer positivement les formules qui sont parfaitement exactes ; une erreur d'un équivalent d'hydrogène peut souvent renverser tout le calcul. Pour entreprendre un semblable calcul il faut avoir des données parfaitement sûres, pour point de départ, sans cela on ne peut guère s'attendre qu'à de faux calculs. Il paraît que le point de départ, suivant M. *Liebig*, n'a pas besoin d'être bien assuré, aussi M. *Liebig* commence-t-il ses calculs à un produit de métamorphose de la biline, savoir à l'acide choléique de M. *Demarçay* (un mélange d'acide bilifellique et d'acide bilicholinique) ; il admet contrairement à ce que j'ai démontré, que cet acide est un des éléments principaux de la bile et lui fait jouer un rôle important dans une foule d'autres calculs. Il ajoute que ce développement ne perdrait en aucune façon de sa vérité quand même on arriverait à prouver que l'acide choléique et l'acide choloïdique sont des mélanges de plusieurs combinaisons distinctes, ainsi que cela ressort des recherches de M. *Berzelius*, parce que le nombre relatif des atomes n'en serait nullement altéré.

Il est probable que dans quelques années aucun de ces calculs ne restera à la science.

La troisième et dernière partie traite des *phénomènes de mouvement dans l'économie animale ;* il passe ensuite à une théorie sur la maladie, dans laquelle l'auteur nous apprend ce que c'est que la fièvre, et il termine par une théorie sur la respiration. Dans cette dernière il signale une opinion sur la fonction des globules sanguins qui mérite toute attention. Ces globules sont composés, comme on sait, de globuline et d'hématine

et celle-ci, qui contient du fer, est rouge. Dans quel état le fer y est renfermé, c'est ce que nous ne savons pas. Mais si l'on verse du sulfure potassique ou du sulfure ammonique dans une dissolution des corpuscules sanguins dans l'eau pure, la couleur change et passe du rouge-brun au vert-foncé, qui est la couleur des dissolutions du sulfure ferreux. Il semblerait par conséquent que l'hématine rouge, contient de l'oxyde ferrique qui échange l'oxygène contre le soufre de l'alcali pour donner lieu à une combinaison de la matière organique de l'hématine avec le sulfure ferreux. Maintenant, si l'hématine est une combinaison d'une matière organique avec de l'oxyde ferrique, c'est-à-dire un oxyde ferrique copulé, on peut supposer que dans cette combinaison l'oxyde ferrique conserve la propriété de pouvoir être réduit à l'état d'oxyde ferreux et peut-être même de se combiner sous cette forme avec les acides, sans se séparer de la copule; dès-lors il est possible que pendant la métamorphose du sang artériel en sang veineux l'oxyde ferrique soit réduit en oxyde ferreux, qu'à cet état il fixe de l'acide carbonique et que dans les poumons au contact de l'air il se convertisse de nouveau en oxyde ferrique et dégage l'acide carbonique.

Si cette circonstance, qui est une simple hypothèse, mais qui n'est nullement dépourvue de probabilité, peut être amenée à être une vérité bien démontrée, elle constitue le plus beau fleuron de cet ouvrage et jette une lumière inattendue sur toute la théorie de la respiration.

Dans une querelle de priorité, M. *Dumas* a exposé, à peu d'exceptions près, les mêmes doctrines que M. *Liebig*. Dans le Rapport précédent, p. 128, j'ai mentionné ses opinions sur la cause de la chaleur animale, qui sont évidemment les mêmes que celles que M. *Liebig* a développées, et qui semblent être antérieures à celles du chimiste allemand. Plus tard, M. *Dumas* a encore publié un *Essai de statique chimique des êtres organisés* (1) dont voici les points principaux :

Les plantes sont une espèce d'appareil de réduction; elles se nourrissent de carbone, d'hydrogène et de nitrogène, qu'elles tirent du gaz acide carbonique, de l'eau et de l'ammoniaque, tandis que les animaux sont des appareils d'oxydation, qui brûlent du carbone, de l'hydrogène et de l'ammoniaque, et les convertissent en acide carbonique, eau et oxyde ammonique.

Les plantes ne se nourrissent que d'éléments inorganiques, et les élaborent pour en former les principes organiques dont elles se composent. Ces derniers passent au moyen de la digestion dans l'organisme animal, qui les détruit et les convertit de nouveau par l'action vitale en éléments inorganiques. La respiration semble être la seule cause de la chaleur animale; mais l'action chimique qui l'engendre ne s'effectue

(1) Paris, 1842, chez Fortin et Masson.

pas dans les poumons, mais dans les vaisseaux capillaires qui se ramifient dans tout l'organisme. Les principes alimentaires se distinguent en principes nutritifs et en combustible, et l'on peut envisager la graisse dans l'organisme comme du combustible emmagasiné.

Cependant quittons l'illusoire des hypothèses pour rendre compte des faits positifs.

ANALYSES DU SANG. — Dans le Rapport 1841, p. 263, il a été question des recherches de MM. *Andral* et *Gavarret* sur le sang de l'homme dans différentes maladies. Ils ont examiné depuis lors, de concert avec M. *Delafond* (1), le sang des animaux domestiques, entre autres celui du cheval, du bœuf, du mouton, du cochon, de la chèvre et du chien ; ils ont déterminé les moyennes relatives de fibrine, d'albumine, de corpuscules sanguins et d'eau, ainsi que les limites de variation que présente chaque espèce de sang, et enfin ils ont analysé le sang de ces animaux dans différentes maladies. Mais, comme ce travail important n'est pas du ressort de la chimie animale proprement dite, mais plutôt une application de celle-ci à la zoologie et à la pathologie zoologique, je dois renvoyer pour les détails au mémoire original.

NOUVELLES ANALYSES DE MATIÈRES ALBUMINEUSES. — M. *Dumas* (2) et M. *Cahours* ont entrepris ensemble une recherche d'une grande importance, et qui paraît avoir coûté beaucoup de peine, sur la composition des principes albumineux du règne animal et du règne végétal. Ils ont obtenu différents résultats qui ne coïncident pas avec ceux de leurs prédécesseurs, MM. *Liebig* et *Mulder*, et qui nécessitent par conséquent, de la part de ces derniers, de nouvelles expériences ; soit que ce nouvel examen confirme les résultats de MM. *Dumas* et *Cahours*, soit qu'il ne les confirme pas, il ne contribuera pas moins à donner une plus grande précision aux connaissances que nous avons acquises sur la composition de ces corps et sera d'une valeur incalculable pour la physiologie rationnelle.

FIBRINE. — Leurs expériences les ont conduits au même résultat que M. *J. Vogel* (Rapport 1840, p. 515) avait signalé auparavant, savoir, que la fibrine contient plus de nitrogène que l'albumine. Ils ont analysé la fibrine du sang de plusieurs animaux et ont rassemblé leurs résultats sous forme de tableau :

(1) Ann. de Ch. et de Phys., v, 404.
(2) Ibid., v, 385.

FIBRINE DE

	Mouton.	Veau.	Bœuf.	Cheval.	Chien.	Dito nourri de viande.	Dito nourri de pain.	Homme.	Farine de froment.
Carbone...	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
Hydrogène.	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
Nitrogène..	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
Oxygène...	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35

L'oxygène comprend en outre le soufre, le phosphore et la perte de l'analyse.

La différence de la quantité de nitrogène contenue dans la fibrine et dans l'albumine étant très-faible, ils ont opéré sur des quantités de matière assez considérables pour avoir à recueillir ordinairement entre 50 et 60 centim. cub. de gaz nitrogène, et quelquefois entre 80 et 100 c. c.

Ces résultats montrent que la fibrine de ces animaux a la même composition, à l'exception de celle de l'homme et du chien, qui est un peu plus nitrogénée. Ils prétendent qu'on pourrait se faire une idée exacte, d'une manière apparente, de la composition de la fibrine, en supposant qu'elle soit formée d'une combinaison d'albumine avec un peu d'ammoniaque : car lorsqu'on fait bouillir dans une cornue de la fibrine avec de l'eau, l'eau qui passe à la distillation contient des traces incontestables d'ammoniaque, et le résidu insoluble qui a été analysé a la même composition que l'albumine.

Cette opinion n'est cependant point exacte, car si l'on dissout la fibrine dans une lessive de potasse froide qui contient demi pour cent de potasse, qu'on la précipite ensuite par l'acide acétique et qu'on analyse le précipité, on retrouve la quantité primitive de nitrogène, ce qui ne pourrait pas avoir lieu si la fibrine contenait réellement de l'ammoniaque.

Le corps qui se dissout dans l'eau bouillante, dans l'expérience précédente, est un produit de métamorphose qui ne partage ni la composition de la fibrine, ni celle de l'albumine. La moyenne de cinq analyses est représentée par les nombres suivants :

Carbone. . .	47,91
Hydrogène .	6,87
Nitrogène. .	14,96
Oxygène . .	30,26

On pourrait encore représenter la fibrine comme une combinaison de gélatine et de protéine; mais cette supposition exige une très-forte

proportion de gélatine qui offre peu de probabilité. En outre, la substance qui se dissout par l'ébullition n'a ni la composition ni les propriétés de la gélatine, que l'on connaît par des expériences plus anciennes. L'acide nitrique la précipite et l'acide chlorhydrique lui communique une couleur bleue.

Quant à la fibrine de la farine de froment, on entend sous ce nom la matière albumineuse insoluble dans l'alcool qu'on retire du gluten de *Beccaria*, et que M. *Dumas* ainsi que M. *Liebig* considèrent comme étant de la fibrine. On la délivre d'albumine coagulée par l'eau, de gélatine végétale par l'alcool, de graisse par l'éther, et d'un résidu de fécule en la faisant digérer à 70° ou 80° avec de la diastase qui convertit la fécule en sucre qui se dissout. Ils ajoutent que lorsqu'on la traite par des réactifs bouillants, elle présente ensuite à l'analyse la composition de l'albumine, et annoncent toutefois que les caractères de la fibrine de froment doivent faire l'objet d'une étude plus approfondie, destinée à déterminer jusqu'à quel point on est fondé à envisager cette substance comme de la fibrine; le temps leur ayant manqué jusqu'à présent pour s'occuper de ce sujet.

ALBUMINE. — Les analyses qu'ils ont faites de l'albumine ont conduit à la composition centésimale suivante.

ALBUMINE DE

	SÉRUM DE				Blanc d'œuf.	Farine de froment.
	Mouton.	Bœuf.	Veau.	Homme.		
Carbone...	53,54	53,40	53,49	53,32	53,32	53,74
Hydrogène.	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,11
Nitrogène..	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,66
Oxygène...	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76	23,50

Quand on compare ce tableau avec le précédent, on voit immédiatement que l'albumine contient plus de carbone et moins de nitrogène.

CASÉINE. — Ils ont aussi analysé la caséine du lait de différents animaux et deux autres caséines, celle du sang et celle de la farine.

M. *Dumas* a trouvé à différentes reprises de la caséine dans le sang par l'analyse du sang d'hommes malades, et l'a extraite du caillot de sang en faisant bouillir ce dernier avec de l'alcool et filtrant la dissolution bouillante; la caséine se dépose par le refroidissement. Le sang d'une personne en bonne santé ne contient point de caséine, ni même celui d'une nourrice ou d'un nourrisson, quand l'un et l'autre se portent bien.

L'autre espèce de caséine se retire de la même manière du gluten de *Beccaria*. M. *Dumas* ajoute qu'il a déjà signalé cette circonstance dans ses cours en 1839 ; cette découverte était bien un peu tardive, car elle avait déjà été signalée en 1827 (Rapport 1827, p. 230, éd. S), et a fait depuis l'objet de plusieurs recherches (Rapp. 1834, p. 296, éd. S.)

Voici les résultats des analyses.

CASÉINE DE

	LAIT DE					Sang.	Farine de froment.
	Vache.	Chèvre.	Anesse.	Brebis.	Femme.		
Carbone...	53,50	53,60	53,69	53,52	53,47	53,47	53,46
Hydrogène.	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
Nitrogène. .	15,77	15,78	16,09	15,80	15,83	15,87	16,04
Oxygène. . .	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37

La caséine possède par conséquent exactement la même composition que l'albumine.

GÉLATINE VÉGÉTALE. — M. *Dumas* désigne, et avec toute raison, par glutine, le principe du gluten de *Beccaria* soluble dans l'alcool, ou la gélatine végétale. L'analyse de cette matière a montré qu'elle est parfaitement isomérique avec l'albumine et avec la caséine.

PROTÉINE. — Ils ont préparé de la protéine au moyen de l'albumine et au moyen de la caséine, et l'ont analysée. Voici les résultats :

	De caséine.	D'albumine.	At.	Calculé.
Carbone	54,36	54,38	48	57,44
Hydrogène. . . .	7,10	7,14	74	6,99
Nitrogène	15,94	15,92	12	15,88
Oxygène.	22,60	22,56	15	22,69

Ils n'ont pas hésité d'établir la formule $C^{48} H^{74} N^{12} O^{15}$, quand même elle ne s'accorde pas avec les proportions dans lesquelles la protéine, suivant les expériences de M. *Mulder*, se combine avec les bases et avec les acides.

VITELLINE. — Ils entendent sous le nom de vitelline la matière albumineuse qui reste après avoir traité le jaune d'œuf coagulé par la chaleur et pulvérisé par de l'éther pour en enlever l'huile jaune. Cette matière incolore, qui présente toutes les réactions de l'albumine, est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	51,60	48	51,8
Hydrogène. . .	7,22	80	7,1
Nitrogène . . .	15,02	12	15,1
Oxygène. . . .	26,16	18	26,0

et on peut l'envisager comme une combinaison de 1 at. de protéine et 5 at. d'eau.

Il paraît que la texture intérieure organique du jaune d'œuf n'a nullement attiré leur attention. Or, comme celui-ci, ainsi que l'humeur vitrée de l'œil, doit contenir une troisième matière, en très-faible quantité il est vrai, qui forme cette structure organique, ils ont confondu le tout sous le nom de vitelline et ont analysé un mélange.

Légumine. — Dans le Rapport précédent, page 154 j'ai dit, que M. *Liebig* considère la légumine comme étant identique avec la caséine, et j'ai mentionné quelques circonstances qui me portaient à croire que cette identité n'existe pas. MM. *Dumas* et *Cahours* nient aussi cette identité. Ils comprennent sous le nom de légumine, non-seulement le principe nitrogéné des graines renfermées dans des gousses, mais aussi le principe albumineux des amandes et des noyaux des drupes. Pour la préparer, on pile des amandes ou des noyaux de ce genre; on en fait une pâte qu'on arrose avec de l'eau et on fait digérer quelques heures. On filtre ensuite la liqueur et on précipite la légumine par l'acide acétique. Le précipité est blanc, nacré et chatoyant, quand on opère sur une dissolution concentrée ; une dissolution plus étendue donne la légumine à l'état floconneux. On n'a plus qu'à la laver avec de l'alcool ou de l'éther et de l'eau. Les noix et la moutarde jaune produisent la même matière. Voici le résultat des analyses :

LÉGUMINE DE

	Poids.	Lentilles.	Haricots.	Amandes douces.			Noyaux de Prunes.	Noyaux de Abricots.	Noyaux de Noix.	Moutarde.
Carbone	50,53	50,46	50,69	50,90	50,93	50,80	50,93	50,72	50,73	50,83
Hydrogène	6,91	6,65	6,81	6,72	6,70	6,71	6,65	6,65	6,95	6,72
Nitrogène	18,15	18,19	17,58	18,93	18,77	18,80	18,78	18,78	18,76	18,58
Oxygène	24,41	24,70	24,92	23,41	23,60	23,69	23,85	23,85	23,56	23,87

La légumine possède les caractères suivants : elle est soluble dans l'eau froide et se coagule, comme l'albumine, dans cette dissolution quand on la porte à l'ébullition ; elle se distingue de l'albumine en ce que l'acide acétique et l'acide phosphorique la précipitent, tandis qu'ils ne précipitent pas l'albumine. On peut donc facilement les distinguer l'une de l'autre à l'aide de cette réaction. Le précipité que ces acides produisent dans des dissolutions concentrées a constamment un aspect nacré et chatoyant ; il est insoluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool faible bouillant, dans l'alcool concentré froid et dans l'éther. L'acide acétique concentré le fait gonfler, il devient transparent, et ensuite il se dissout dans l'eau. Quand on évapore cette dissolution à siccité, il reste

une masse gommeuse qui se redissout dans l'eau et qui possède la même composition centésimale primitive. Lorsque la légumine a été précipitée par l'acide acétique, elle se redissout aisément dans un excès d'acide, mais sans se gonfler et sans devenir transparente. Elle diffère en cela de la caséine, qui ne se dissout pas dans un excès d'acide acétique. L'ammoniaque la précipite et la redissout de nouveau quand on en ajoute un excès.

L'acide chlorhydrique étendu la précipite, et l'acide chlorhydrique concentré redissout le précipité et donne une dissolution qui a la même couleur que celle de l'albumine. Elle est précipitée par les acides sulfurique et nitrique étendus, les acides concentrés la redissolvent, mais l'altèrent en même temps.

Les alcalis caustiques et les terres alcalines la dissolvent et la décomposent par l'ébullition; il y a dégagement d'ammoniaque et formation de sels solubles avec la base. L'acide qui se forme dans cette réaction fera l'objet d'une recherche ultérieure.

La présure coagule une dissolution concentrée de légumine dans l'eau froide. La légumine se dépose complétement en masse gommeuse et au bout de vingt-quatre heures l'acide acétique ne produit plus de précipité dans la dissolution, qui surnage sur le précipité. Cette masse gommeuse a été séchée et analysée, la composition n'en était nullement altérée. Dans cet état la légumine n'offre point du tout l'apparence du caillé.

Ils lui ont donné la formule $C^{48} H^{74} N^{15} O^{17}$, comme une formule préliminaire, qui correspond aux résultats de l'analyse, et ajoutent qu'on ne doit point l'envisager comme la formule définitive.

La légumine qui a servi dans ces réactions chimiques avait été préparée au moyens d'amandes douces.

Ce travail important n'est pas encore achevé.

M. *Bouchardat* (1) a communiqué sur la fibrine quelques expériences dont il a conclu qu'elle contient de la gélatine. Il a commis une grande erreur dans ces expériences, en employant, pour étudier la fibrine, une crusta inflammatoria qui est un produit morbide, et il attribue à la fibrine pure toutes les propriétés qu'il a observées. Cette fibrine se dissolvait partiellement dans l'eau bouillante. Il en a fait bouillir 1 p. avec 4 p. d'eau jusqu'à ce qu'il n'en restât que 2 p., et il a filtré la liqueur bouillante qui donnait un liquide épais ou même qui s'est pris en gelée ferme par le refroidissement; cette gelée fondait sous l'influence de la chaleur et se comportait avec les réactifs comme la gélatine. Il a envisagé, en conséquence, la partie dissoute comme étant de la gélatine, et en a conclu que le sang renferme de la gélatine et que celle-ci se trouve à cet état dans le corps vivant. Je ne veux point contester que la crusta in-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 120.

flammatoria, par une nature morbide du corps dans le sang duquel elle s'est formée, ne puisse contenir au nombre de ses éléments une petite quantité de la matière du tissu qui produit de la gélatine par l'ébullition, et qui ne se convertit en gélatine que par l'ébullition; mais je dois faire observer que j'ai déjà fait connaître, il y a 35 ans, qu'une partie de la fibrine se dissout dans l'eau à l'aide de l'ébullition, que ce qui se dissout n'est point de la gélatine, qu'on retrouve cette substance dans le bouillon conjointement avec la gélatine, et qu'elle constitue la principale différence qui existe entre le bouillon et une dissolution de gélatine d'os. M. *Mulder* a cru plus tard que cette partie soluble était de même nature que la gélatine qui a été soumise à une ébullition assez prolongée pour ne plus se figer, et les nouvelles expériences de MM. *Dumas* et *Cahours* prouvent bien que la fibrine ne donne pas lieu à de la gélatine. Il a traité une crusta inflammatoria par de l'eau acidulée avec $\frac{1}{2}$ millième d'acide chlorhydrique, et a obtenu ainsi du chlorhydrate de fibrine soluble dans l'eau; il a comparé ensuite la matière qui ne se dissolvait pas avec le principe fondamental de l'épiderme. M. *Bouchardat* s'est empressé de donner de nouveaux noms à ces corps, il a désigné par *albuminose* la substance qui se dissout dans l'acide, et par *épidermose* celle qui ne s'y dissout pas.

Trioxyprotéine. — M. *Mulder* (1) m'a communiqué des résultats très-importants sur la partie chimique de la physiologie animale, qui me permettent de donner une explication des expériences de M. *Bouchardat*.

M. *Mulder* m'écrit: « J'ai des observations importantes à vous communiquer, sur les matières que l'eau bouillante extrait de la fibrine et de l'albumine. Quand on décompose du chlorite de protéine (2), qui est $= C^{40} H^{62} N^{10} O^{12} + \dddot{Cl}$, par de l'ammoniaque caustique, on obtient du chlorure ammonique, l'oxygène de l'acide chloreux se combine avec la protéine, et 1 at. d'eau vient en outre occuper la place de l'acide chloreux, de sorte qu'on peut exprimer la nouvelle combinaison par la formule $= C^{40} H^{62} N^{10} O^{15} + \dot{H}$. C'est ce même corps qu'on obtient aussi quand on fait bouillir de la fibrine ou de l'albumine dans l'eau au contact de l'air. Quand on dessèche la dissolution et qu'on reprend le résidu par l'alcool, le corps en question reste sans se dissoudre. L'analyse de ce corps, que M. *Dumas* a fait connaître, a donné pour le carbone une erreur de 3 p. 100. L'alcool dissout les produits de décomposition de la protéine oxydée, mais je n'ai pas encore eu le temps de les étudier suffisamment.

(1) Sa lettre est datée du 29 décembre 1842.
(2) Rapport annuel, 1839, p. 701, édit. suéd.



» J'appelle ce corps *trioxyprotéine;* j'ai choisi ce nom parce qu'il exprime tout simplement le rapport de sa composition à celle de la protéine et non parce que je l'envisage comme un oxyde de protéine qui a certainement une composition compliquée; ce surcroît d'oxygène s'est combiné avec l'un des radicaux organiques qu'elle contient et que cette suroxydation n'a cependant point séparé de la combinaison dont il faisait partie auparavant.

» La trioxyprotéine se trouve dans le sang, sous forme de dissolution, et principalement dans le sang artériel. Elle se forme dans les poumons et c'est la fibrine surtout qui fournit les éléments nécessaires à sa formation. Ce n'est donc pas l'hématine seule qui absorbe de l'oxygène pendant la respiration, et même une partie de cet oxygène qu'elle absorbe pourrait bien être due aux éléments protéineux des còrpuscules du sang. Il résulte de tout ceci qu'une véritable oxydation s'opère dans les poumons. Cette oxyprotéine, qui circule dans le sang, exerce probablement une action essentielle sur les sécrétions.

» On la retrouve en quantité considérable dans la crusta inflammatoria, de sorte qu'il n'y a pas de doute qu'elle se forme en plus grande abondance dans un état inflammatoire que dans un état de parfaite santé.

» J'ai été conduit à cette observation par la découverte de M. Joseph *Scherer* que la fibrine absorbe plus d'oxygène de l'air (Rapp. 1842, p. 318) qu'elle n'en rend à l'état d'acide carbonique. L'oxygène se combine avec les éléments protéineux, dans plusieurs circonstances différentes, pour former de la trioxyprotéine.

» Il existe aussi un degré intermédiaire entre la protéine et la trioxyprotéine, qui contient 14 at. d'oxygène et que j'appelle *bioxyprotéine* $= C^{40} H^{62} N^{10} O^{14}$. Ce corps résulte de l'action d'une ébullition prolongée sur la fibrine et constitue le résidu insoluble. Il est probable que ce que M. *Bouchardat* appelle épidermose est le corps en question. Il se retrouve dans toute espèce de fibrine qui a été exposée à l'air pendant long-temps; de plus, la fibrine qu'on dissout dans de l'acide chlorhydrique très-étendu et qu'on précipite ensuite par l'ammoniaque, absorbe de l'oxygène et se convertit en bioxyprotéine; voilà l'explication de l'albuminose de M. *Bouchardat*. Quand on fait bouillir la fibrine pour obtenir de la trioxyprotéine, elle commence par produire de la bioxyprotéine. Mais ce qu'il y a de curieux c'est que cette dernière ne se forme pas par l'ébullition de l'albumine dans l'eau, dans ce cas il ne se forme que de la trioxyprotéine.

» Ces expériences prouvent que l'idée que j'avais auparavant sur l'identité du corps que l'eau bouillante extrait de la fibrine avec celui qui se forme quand on fait bouillir de la gélatine suffisamment long-temps, pour qu'elle ne se prenne plus en gelée par le refroidissement, était in-

exacte, et que les observations que vous m'aviez faites (*Traité de Chimie*, t. x, p. 52. Éd. all.) à cet égard étaient fondées.

» Pour le moment on ne peut pas calculer les applications auxquelles ces expériences pourront conduire. Quand elles seront bien constatées elles pourront acquérir une grande importance pour la théorie de la respiration, de la nutrition, de l'état inflammatoire, etc., etc. Dans l'intérieur de l'organisation, c'est constamment la fibrine qui éprouve l'oxydation la plus forte.

Il reste à chercher maintenant si ces oxydes supérieurs se retrouvent aussi dans le règne végétal, ce qui paraît être très-probable. »

Depuis lors M. *Mulder* m'a écrit une nouvelle lettre, dans laquelle il me dit qu'il a été engagé, par les révisions auxquelles ses analyses de protéine et de corps analogues, de gélatine et de chondrine, ont été soumises, tant de la part de chimistes allemands que de chimistes français, sous la direction de M. *Liebig* ou de M. *Dumas*, à répéter lui-même ses analyses avec le plus grand soin sur les mêmes corps, soit à l'état isolé, soit à l'état de combinaison avec des oxydes inorganiques, à les faire refaire en outre sous sa direction par des chimistes plus jeunes et qu'il n'a point été dans le cas de changer les formules qu'il avait établies précédemment et qui expriment la composition de ces corps.

M. *Mulder* avait déjà déterminé la composition de la trioxyprotéine par des expériences antérieures, et avait trouvé qu'elle jouit de la propriété de se combiner avec les bases. L'analyse l'avait conduit à la formule $C^{40} H^{62} N^{10} O^{15} + \dot{\bar{H}}$, et pour la combinaison avec l'oxyde cuivrique à $(\dot{Cu} + C^{40} H^{62} N^{10} O^{15}) + (\dot{\bar{H}} + C^{40} H^{62} N^{10} O^{15})$. M. *Schrœder* (1) a essayé, sous la direction de M. *Mulder*, de préparer des combinaisons avec l'oxyde argentique et avec l'oxyde plombique, dans le but de s'assurer s'il était possible d'obtenir avec ces oxydes une saturation plus complète que celle du sel cuivrique. Mais toutes les combinaisons qu'il a produites coïncidaient, quant à la composition, avec la formule du sel cuivrique.

Il a aussi essayé de combiner la protéine avec une proportion plus forte d'acide. Dans ce but il a dissous de la trioxyprotéine dans de la potasse caustique et l'a précipitée de cette dissolution par un courant de chlore. Le précipité ressemblait entièrement, quant à l'aspect extérieur, au chlorite de protéine et était formé de 3 at. de trioxyprotéine, 2 at. d'acide chloreux et 3 at. d'eau $= 3 (C^{40} H^{62} N^{10} O^{15} + \dot{\bar{H}}) + 2 \dddot{\bar{Cl}}$; par la décomposition avec l'ammoniaque il ne donnait lieu qu'à de la trioxyprotéine, circonstance qui semble prouver que la trioxyprotéine est le degré d'oxydation le plus élevé. La composition de l'acide sulfoprotéi-

(1) Scheik. Onderzoek., 1e Stuk, 259,

que et des sulfoprotéates (Rapp. 1839, 644, Éd. S.) témoigne plutôt en faveur de l'exactitude des formules de M. *Mulder* que de celles de MM. *Liebig* et *Dumas*. Suivant M. *Mulder*, la copule de cet acide a la même composition que la protéine, qui contient 40 at. de carbone et non 48, ainsi que MM. *Liebig* et *Dumas* l'admettent. Si les expériences de M. *Mulder* à l'égard de cet acide sont exactes, comme on a lieu de le supposer, puisqu'elles ont été répétées un grand nombre de fois, elles tranchent la question en faveur de sa formule. En attendant les nouveaux physiologistes ne s'embarrasssent pas de connaître cet acide, qui est pour eux tout comme s'il n'existait pas ou comme si l'on n'en avait jamais étudié la composition. Rien n'est plus facile que de faire de la physiologie de probabilité, quand on laisse de côté tout ce qui contredit les spéculations.

M. *Mulder* (1) dans le cours de ses expériences a trouvé que lorsqu'on laisse la protéine pendant une vingtaine de jours en contact avec de l'acide sulfurique concentré, elle donne lieu à un acide sulfoprotéique, dans lequel une partie de l'acide paraît avoir perdu de sa capacité de saturer des bases. Si l'on étend d'eau, qu'on lave l'acide sulfoprotéique sur un filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage n'entraînent plus trace d'acide sulfurique, qu'on le dissolve ensuite dans de l'ammoniaque caustique et qu'on évapore de manière à chasser tout l'excès d'alcali, on obtient un sulfoprotéate ammonique, dont la dissolution dans l'eau produit avec les sels argentiques et les sels plombiques des précipités qui sont insolubles dans l'eau-mère, mais qui se dissolvent dans de l'eau pure, propriété que les sulfoprotéates que l'on connaissait auparavant ne possèdent pas. Le rapport entre l'acide sulfurique et la protéine, est bien le même dans ces sels d'une plus grande solubilité que dans ceux qui sont moins solubles, mais ils contiennent 2 at. de base et 3 at. d'acide sulfoprotéique ou bien 2 at. de sulfoprotéate neutre et 1 at. d'acide sulfoprotéique.

SOLUBILITÉ DE LA FIBRINE ET DE L'ALBUMINE DANS L'EAU A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE. — L'on connaît depuis long-temps, par les expériences de M. L. *Gmelin*, la solubilité de l'albumine coagulée dans de l'eau portée à 200° dans la marmite de Papin. M. *Wœhler* (2) a montré qu'il n'est pas nécessaire d'employer une température si élevée. M. *Wœhler* a enfermé dans un tube de verre, fermé à la lampe, de l'albumine coagulée, et de la fibrine de sang et de viande, et l'a chauffé à 130° dans un bain d'huile ; ces substances étaient dissoutes au bout de 2 à 3 heures, et n'avaient pas cette odeur empyreumatique qu'elles prennent à 200° ; mais la dissolution s'opère beaucoup plus vite à cette dernière température.

(1) Scheik. Onderzoek.. 1e Stuck, p. 63.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 238.



Les expériences qui ont été faites ensuite sur la dissolution de ces substances, semblaient indiquer que ces dernières n'étaient nullement altérées, elles avaient seulement perdu la propriété de se coaguler. Elle produisait des précipités avec les acides, et celui que donnait l'acide acétique se redissolvait facilement dans un excès d'acide. L'acide nitrique précipitait cette dissolution, lors même qu'elle était très étendue.

Il paraît évident qu'il ne peut pas se former de la trioxyprotéine dans cette opération, et par conséquent que la solubilité qu'acquiert la protéine est due à un changement de la même nature que lorsque le tissu cartilagineux, par exemple, se convertit en gélatine par l'ébullition avec l'eau.

ALBUMINE ET OXYDES MÉTALLIQUES. — M. *Lassaigne* (1) a publié quelques expériences sur des dissolutions de combinaisons d'albumine et d'oxyde cuivrique et d'albumine et d'oxyde ferrique dans la potasse caustique. Elles ne nous apprennent aucun fait nouveau si ce n'est que la dissolution de l'albuminate cuivrique n'est pas précipitée par l'hydrogène sulfuré, le sulfure cuivrique reste en dissolution, d'une manière analogue à l'oxyde, sous forme d'une combinaison soluble avec la potasse et l'albumine. La dissolution a une couleur brun-jaunâtre. Le but de cette recherche n'était point d'étudier les propriétés de cette combinaison.

FORMATION D'ACIDE CARBONIQUE DANS LES POUMONS ET SUR LA PEAU D'HOMMES VIVANTS.—M. *Liebig* a signalé, dans son *Traité de Physiologie animale* mentionné plus haut, qu'un homme de taille moyenne et en pleine santé perd journellement par la peau et par les poumons 27,8 loth (un loth = une demi-once) de carbone, sous forme d'acide carbonique, comme combustible pour l'entretien de la chaleur du corps. Cette quantité est prodigieuse ; mais elle n'a pas été déterminée directement au moyen de la quantité d'acide carbonique formé, mais d'une manière indirecte, en pesant les aliments, dont on connaissait la composition et en pesant les pertes d'urine et de fécès, dont la quantité de carbone était connue ou supposée connue. L'excès de carbone contenu dans les aliments s'était échappé par la combustion, à l'état d'acide carbonique.

Cette quantité d'acide carbonique est de beaucoup supérieure à tous les résultats des expériences directes qui ont été faites par d'autres chimistes.

M. *Scharling* a communiqué quelques expériences directes sur ce sujet, à la réunion des naturalistes scandinaves à Stockholm en 1842. Voici comment il procédait : Il enfermait un homme dans une position commode pendant une heure dans une petite chambre fermant hermétiquement et qui

(1) Journ. de Chim. méd., VIII, 258, 261.

était traversée par un courant d'air. L'air qui entrait laissait préalablement tout l'acide carbonique qu'il contenait dans une espèce de grand tube de Liebig rempli de potasse qu'il traversait, et l'air qui sortait passait d'abord dans un tube d'acide sulfurique concentré, qui absorbait l'eau et était recueilli ensuite dans de la potasse caustique, de sorte qu'on pouvait déterminer exactement le poids de l'acide carbonique expiré. Il déterminait aussi exactement l'acide carbonique contenu dans la chambre avant et après l'expérience. Plus de 60 expériences ont été faites avec des individus d'âges et de sexes différents.

Le tableau suivant réunit les principaux résultats de ces expériences.

PERSONNES.			POIDS en LIVRES.	PERTE DE CARBONE dans vingt-quatre heures.	
	Age.	Sexe.			
N° 1.	35 ans.	Homme.	131	14 loth.	171 grains.
2.	16	»	115 1/2	15	1
3.	28	»	164	16	17
4.	9	»	44	8	222
5.	19	Femme.	111 1/2	11	29
6.	10	»	46	5	92

Les expériences ont montré que la même personne n'expire pas la même quantité d'acide carbonique pendant les vingt-quatre heures, elle est plus forte immédiatement après un repas et après avoir pris de l'exercice. Elle est plus faible pendant le sommeil; en moyenne, la quantité expirée pendant le sommeil est à celle expirée à l'état éveillé : : 4 : 5.

La quantité d'acide carbonique ne dépend nullement du poids du corps, elle n'est pas proportionnelle à ce dernier ; car si l'on calcule ces expériences, en admettant que le dégagement de gaz acide carbonique du n° 3, qui était le plus pesant, soit = 1,0, on obtient les rapports suivants.

N°	3	= 1,00
—	5	= 1,02
—	1	= 1,146
—	2	= 1,33
—	6	= 1,86
—	4	= 2,07

Je désire attirer l'attention sur la différence de ces résultats avec les

données de M. *Liebig* pour donner un exemple des résultats auxquels conduit la physiologie de probabilité.

Acide libre dans la bouche. — M. *Ernest Boudet* (1) a observé que le mucilage qui entoure les gencives et les dents est acide, bien que la salive et le mucilage qui proviennent des glandes du fond de la bouche soient alcalins. On ne remarque pas cette différence sur les gencives de la mâchoire inférieure parce que la salive alcaline sature l'acide libre, mais on peut l'observer sur les gencives supérieures et particulièrement autour des incisives supérieures. Il attribue cet acide libre à des glandes mucilagineuses qui se trouvent à la racine des dents autour de l'alvéole. Cette circonstance ne se retrouve probablement pas chez tout le monde, et il est bien possible que chez ceux où cette acidité existe elle soit due à l'action de l'air sur le mucilage déjà sécrété.

Pepsine. — M. *Vogel* (2) a examiné la pepsine. Voici comment il l'obtient : Il coupe des estomacs de cochons en petits morceaux, les lessive avec de l'eau distillée, qu'il remplace par de la nouvelle au bout de vingt-quatre heures, et continue cette macération jusqu'à ce que la putréfaction commence. Il filtre alors les eaux de lavage, les précipite par de l'acétate plombique, lave le précipité et le décompose par l'hydrogène sulfuré. Le précipité renferme une combinaison d'oxyde plombique et de pepsine et d'oxyde plombique et d'albumine ; la première se dissout, tandis que la seconde reste avec le sulfure plombique. La dissolution renferme, outre la pepsine, un peu d'acide acétique, qui lui communique une réaction acide. On l'évapore à consistance sirupeuse et on la mélange ensuite avec une quantité convenable d'alcool anhydre ; la pepsine se sépare au bout de quelques instants et forme une masse floconneuse, blanche, volumineuse, qu'on lave avec de l'alcool. Le précipité retient encore de l'acide libre, qu'on ne peut pas enlever en le redissolvant dans l'eau et le précipitant de nouveau par l'alcool, bien qu'il en perde un peu à chaque nouvelle opération. Mais si on le sèche et qu'on l'expose ensuite pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie, l'acide acétique s'évapore et l'on obtient une poudre blanche parfaitement neutre, qui conserve la propriété de se dissoudre l'eau, et celle qui caractérise la pepsine de contribuer, quand elle est mélangée avec de l'acide chlorhydrique étendu, à dissoudre les principes alimentaires.

La pepsine qu'on obtient de cette manière est d'un blanc jaunâtre, la dissolution de la pepsine dans l'eau a une odeur particulière et une saveur désagréable. La moyenne de trois analyses, dont les résultats s'accordent bien, est ($C = 75,12$) :

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., I, 394.
(2) Ibid., II, 237.

Carbone.	56,723
Hydrogène.	5,666
Nitrogène.	21,088
Oxygène.	16,523

Il a essayé d'extraire la pepsine de l'estomac de deux personnes mortes d'une mort naturelle dans une maison de santé et n'en a point obtenu ; un estomac de mouton n'a fourni que 2,7 grains de pepsine pure.

M. *Vogel* a fait quelques expériences sur la digestion avec de la pepsine préparée comme il a été dit, et a trouvé qu'elle avait un pouvoir digestif considérable. Il fit entre autres un suc gastrique artificiel au moyen de 2 grains de pepsine et d'un acide chlorhydrique très-étendu, dans lequel il introduisit successivement plusieurs morceaux de viande à mesure qu'ils se dissolvaient, jusqu'à ce qu'enfin le dernier resta presque entièrement sans se dissoudre. Cela posé, il étendit la liqueur avec de l'eau, précipita par l'acétate plombique, lava le précipité, le décomposa en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, évapora la dissolution, précipita la pepsine par l'alcool, et obtint 1,98 grains de pepsine qui avait encore la faculté primitive de dissoudre la viande comme la première fois, d'où il conclut que la pepsine n'est pas décomposée par l'acte de la digestion.

Expériences sur la digestion.— MM. *Bouchardat* et *Sandras* (1) ont fait quelques expériences sur la digestion, soit sur des animaux vivants, soit avec une dissolution artificielle. Ces expériences semblent avoir été exécutées avec soin. Les résultats positifs auxquels ils sont arrivés confirment ce que l'on savait auparavant ; mais ils n'en avaient pas connaissance à ce qu'il paraît. Ainsi, par exemple, il semble qu'ils ne connaissaient pas la pepsine, et ils s'étonnent de ce que l'acide chlorhydrique n'effectue pas à lui seul tout ce qui se passe dans un estomac vivant. Quant aux conséquences de physiologie de probabilité qu'ils en déduisent, il serait superflu d'en rendre compte.

Chair. — M. *Schlossberger* (2) a fait une recherche chimique sur la chair de différents animaux. Toutes ces espèces de chair contiennent de la fibrine, de la cellulose, de l'albumine non coagulée, des matières extractives dont les unes sont solubles dans l'alcool et dans l'eau, les autres dans l'eau seulement, d'autres encore sont acides par la présence d'acide lactique libre, et des sels. Outre l'albumine, on y trouve aussi une quantité variable de corpuscules sanguins dissous dans les liqueurs de la chair qui se coagulent avec l'albumine. Ils sont moins colorés chez

(1) Ann. de Ch. et de Phys., vi, 465.
(2) Pharm. cent. Blatt., 1842, p. 41.

les animaux plus jeunes. La liqueur de la chair des poissons et des écrevisses se coagule plus vite et laisse après la calcination une cendre qui contient du soufre, du phosphore et du fer. Les corpuscules du sang manquent dans la chair des poissons et des écrevisses ; mais dans celle de ces dernières se trouve une espèce de pigment qui se rapproche de la gomme et de la résine. La quantité d'eau contenue dans la chair diminue avec l'âge, et celle de la fibrine et des corpuscules sanguins augmente dans la même proportion. Il a trouvé que la fibrine est identique dans ces différentes espèces de chairs.

Les détails de ces résultats analytiques se trouvent réunis dans le tableau suivant :

	Bœuf	Veau	Veau	Cochon	Cerf	Pigeon	Poulet	Carpe	Truite
Fibrine, cellulose, etc., etc.	17,5	15,0	16,2	16,8	18,0	17,0	16,5	12,0	11,1
Albumine non coagulée, cruor.	2,2	3,2	2,6	2,4	2,3	4,5	3,0	5,2	4,4
Extrait alcoolique et sels. . . .	1,5	1,1	1,4	1,7	2,4	1,0	1,4	1,0	1,6
Extrait aqueux et sels.	1,3	1,0	1,6	0,8		1,5	1,2	1,7	0,2
Sous-phosphate calcique et matières animales.	»	0,1	»	»	0,4	»	0,6	»	2,2
Eau et perte.	77,5	79,7	78,3	78,3	76,9	76,0	77,3	80,1	80,5

Ce qui est indiqué comme extrait aqueux pour la truite est une matière insoluble dans l'eau après l'évaporation, et le chiffre qui correspond au sous-phosphate calcique comprend en même temps l'extrait aqueux.

GRAISSE. — M. *Liebig* (1) a développé une opinion chimique sur la formation de la graisse dans l'organisme animal, et en particulier dans les animaux herbivores, car les animaux carnivores se nourrissent de la graisse des autres animaux. Je vais rendre compte de ses idées aussi brièvement que possible.

Les principes alimentaires non nitrogénés, tels que le sucre de lait, les autres espèces de sucres, la fécule et la gomme, ne peuvent pas servir dans l'économie animale à la formation des éléments nitrogénés de cette dernière; ils doivent donc être employés à former les éléments non nitrogénés, c'est-à-dire la graisse. La composition de ces substances est de telle nature que si l'on en soustrait $\frac{9}{10}$ d'oxygène et $\frac{1}{12}$ de carbone, il reste de la graisse : par exemple, la formule la plus simple qui exprime la composition de la graisse est $C^{11} H^{20} O$. La fécule est $C^{12} H^{20} O^{10}$; si 1 at. de carbone se combine avec 2 at. d'oxygène pour former de l'acide carbonique, et que les 7 autres atomes d'oxygène soient enlevés pour former d'autres combinaisons, il restera $C^{11} H^{20} O$,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 273, et dans sa Physiologie animale.

c'est-à-dire de la graisse. Ces 7 at. d'oxygène sont réellement enlevés dans l'organisme et donnent lieu à de l'acide carbonique; cette opération produit autant de chaleur que si cet oxygène, qui est enlevé à l'amidon (ou à tout autre corps isomérique), avait été absorbé par la respiration. Et cette graisse, qui a été formée par une réduction, a néanmoins une telle affinité pour l'oxygène qu'elle se combine de nouveau avec l'oxygène par voie humide et à la température ordinaire du corps; elle brûle et donne naissance à de l'acide carbonique et de l'eau, et produit de la chaleur.

Voilà ce que j'appelle de la *physiologie de probabilité;* cependant je demande encore : Présente-t-elle réellement de la probabilité? Que deviendra cette science qui est si belle et si élevée, où chaque pas exige des recherches profondes, étendues et variées, si l'on cherche à l'empiler sur des résultats de calculs qui ont si peu de fondement?

M. *Dumas* ne partage point les idées de M. *Liebig* dans cette circonstance, bien qu'il rivalise avec lui pour la priorité de ce genre de physiologie avec une analogie d'opinion étonnante, et qu'il cherche à prouver une simultanéité en déclarant à plusieurs reprises qu'il a exposé les mêmes idées dans ses cours avant la publication des ouvrages de M. *Liebig;* mais on ne peut réellement pas concevoir pourquoi M. *Dumas* met une telle persévérance dans ses déclarations. M. *Dumas* croit qu'on doit chercher l'origine de la graisse dans le règne végétal, et que celle des animaux herbivores est contenue dans l'herbe dont ils se nourrissent. Dans ce but, il a recherché la graisse dans le fourrage et a déclaré (1) que toute la graisse des animaux provient de la graisse contenue dans le fourrage qu'ils consomment, et que les animaux assimilent et modifient cette graisse. Il avait l'intention de démontrer l'exactitude de cette proposition dans un mémoire auquel il travaille avec M. *Payen*, mais ce mémoire n'est pas encore parvenu jusqu'à moi.

M. *Liebig* (2), dans une réponse à cette déclaration, a cherché à prouver que cette proposition ne pouvait pas être démontrée. On peut déterminer la quantité de nourriture qu'on donne, par exemple, à un cochon qu'on engraisse, et la quantité de graisse qui y est contenue, et après avoir tué l'animal on peut déterminer la quantité de graisse qu'on peut retirer de son corps par la fusion; de cette manière, on trouve que cette dernière est au moins 5 ½ fois supérieure à celle qui est contenue dans les aliments que l'animal a consommés, ce qui prouve d'une manière incontestable qu'il y a formation de graisse aussi bien pendant la vie de l'animal que pendant la vie d'un végétal, circonstance qui, du

(1) L'Institut, n° 461, p. 373.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLV, 112.

reste, ne laissait aucun doute, même avant les progrès de la physiologie de probabilité.

SUINT. — M. *Chevreul* (1) a ajouté de nouveaux détails aux données sur la graisse de la laine dont il a été question dans le Rapport 1841, p. 270. Cette graisse, qui se compose de deux graisses d'une fusibilité différente, la stéarérine et l'élaérine, peut en effet éprouver une espèce de saponification, quand on la mélange avec de l'eau et le double de son poids d'hydrate potassique et qu'on laisse réagir le mélange pendant quelques jours ; cependant la graisse ne se dissout pas, même avec le concours de l'ébullition ; la plus grande partie des nouvelles combinaisons potassiques restent sans se dissoudre, mais on peut en séparer la potasse par des acides plus forts. Si l'on sature la liqueur alcaline avec de l'acide phosphorique et que l'on soumette à la distillation et la liqueur et la dissolution d'acide phosphorique avec laquelle on a extrait l'alcali de la graisse insoluble, on obtient avec l'eau qui passe à la distillation un acide gras volatil dont l'odeur et la propriété ressemblent beaucoup à celles de l'acide phocénique. La laine contient cependant en outre un autre acide gras volatil qui a une odeur toute différente, et qui se trouve dans la partie du suint qu'on peut extraire avec de l'eau distillée ; on peut les séparer par des acides plus forts. C'est à ce dernier acide qu'est dû le plus souvent l'odeur forte du suint.

La graisse saponifiée insoluble, que l'acide phosphorique sépare de la potasse, se compose : 1° de deux acides gras ; 2° et d'une ou de deux graisses neutres qu'on n'a pas encore pu obtenir à un état de pureté parfait.

L'acide stéarérique se distingue de l'acide élaérique par la plus grande fusibilité de ce dernier ; mais les caractères distinctifs en sont, du reste, beaucoup moins prononcés que ceux, par exemple, de l'acide margarique et de l'acide oléique. Les combinaisons qu'ils forment avec les alcalis ressemblent plutôt à des résinates qu'aux combinaisons connues d'acides gras et d'alcalis. M. *Chevreul* n'a point donné de détails sur le corps basique qui est combiné avec ces acides gras pour former le suint ; mais il a avancé comme une hypothèse que le suint pourrait être composé d'une manière analogue au spermaceti, et que dès lors la graisse neutre pourrait faire fonction de base.

Os. — M. *Marchand* (2) a fait des recherches sur la composition des os. Il débute par déclarer que le sel calcique qui constitue les os, et qu'on supposait jusqu'à présent formé de $\dot{C}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}} + 2\dot{C}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$, devrait plutôt être exprimé par $\dot{C}a^5 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$. Ceci est si facile à démontrer que je m'étonne,

(1) Comptes-rendus, XIV, 783.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII, 86.

et avec raison, que M. *Marchand*, avant de rejeter un résultat qui repose sur des analyses réitérées, n'ait pas soumis la terre d'os à un nouvel examen.

Il a trouvé que les os de bœuf séchés sont composés de :

Cartilage osseux insoluble dans l'acide chlorhydrique. . 27,25		32,25
Id. soluble dans cet acide. 5,02		
Veines, etc., etc.		1,04
Sous-phosphate calcique.		52,26
Fluorure calcique (déterminé par la méthode de M. *Wœhler*).		1,00
Carbonate calcique.		10,21
Phosphate magnésique.		1,05
Soude		0,92
Chlorure sodique.		0,25
Oxyde ferrique, oxyde manganique, perte.		1,02

Cette analyse coïncide sous tous les rapports avec celle que j'ai publiée en 1806.

Il a analysé en outre des os fossiles d'ursus spelæus de Gailenreuterhœle, dont le nº 1 a été trouvé à la surface du sol et le nº 2 à une plus grande profondeur.

	Nº 1.	Nº 2.
Matières animales.	4,20	16,24
Phosphate calcique	62,11	56,01
Carbonate calcique	15,24	13,12
Sulfate calcique.	12,25	7,14
Fluorure calcique	2,12	1,96
Phosphate magnésique.	0,50	0,50
Acide silicique.	2,12	2,15
Oxyde ferrique et oxyde manganique.	2,12	2,00
Soude et perte.	1,54	1,08

Les os d'un cerf fossile d'une localité inconnue contenaient :

Matières animales.	7,25
Phosphate calcique.	54,15
Carbonate id.	19,26
Sulfate id.	12,24
Phosphate magnésique.	2,12
Fluorure calcique	2,08
Oxyde ferrique, oxyde manganique, perte . .	2,90

Les os d'un enfant rachitique étaient composés de :

	Vertèbres.	Radius.	Fémur.	Sternum.
Cartilages.	75,22	71,26	72,20	61,20
Graisse	6,12	7,50	7,20	9,[illegible]4
Phosphate calcique	12,56	15,11	14,78	21,55
Id. magnésique . .	0,92	0,78	0,80	0,72
Carbonate calcique. . . .	3,20	3,15	3,00	3,70
Sulfate calcique. . . . . . . / Id. sodique.	0,98	1,00	1,02	1,68
Fluorure calcique. . . . . / Sel marin, fer, perte. . . .	1,00	1,20	1,00	2,01

Il croit que la cause de la destruction des os dans cette maladie est due à une disposition des organes digestifs de transformer les aliments en acide lactique, dont la propriété connue de retenir la terre d'os en dissolution empêche que la partie des os qui est absorbée ne soit remplacée.

Il a aussi analysé les os d'une personne qui avait souffert de la goutte, et sur lesquels s'étaient formés des calculs; il les a trouvés composés de :

	Tibia.	Radius.
Matières animales.	46,32	45,96
Phosphate calcique.	42,12	43,18
Carbonate id.	8,24	8,50
Phosphate magnésique	1,01	0,99
Fluorure calcique, soude, sel marin et perte.	2,31	1,37

M. *Nasse* (1) a aussi fait des recherches sur les os de personnes affectées de maladies chroniques, et qui ont succombé à ces maladies. Il a fait une quinzaine d'analyses (qui comprennent des maladies différentes), qui toutes ont donné un excès de matières organiques, comme la dernière analyse qui a été mentionnée; le poids de ces matières était, dans quelques cas, supérieur à la moitié du poids des os. Les détails de ces recherches sont plutôt du ressort de la pathologie, de sorte que je me borne à renvoyer au mémoire original.

M. *Frerichs* (2) a fait un grand nombre d'expériences dans le but de contrôler les données de M. *Rees* (Rapp. 1839, p. 680, Ed. S.), relativement à la quantité variable de cartilage contenue dans les os du même individu, M. *Rees* ayant trouvé des quantités beaucoup plus fortes que les autres chimistes.

Il enleva le périoste des os, les pila, les traita par l'éther pour en ex-

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 274.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 251.

traire la graisse, et les sécha à 140° au bain d'huile, jusqu'à ce qu'ils ne perdissent plus de leur poids ; puis il les calcina, et restitua, au moyen de carbonate ammoniaque, l'acide carbonique qu'ils pouvaient avoir perdu. Le mininum du cartilage était de 29,5 dans un os temporal, la moyenne était de 34,6, et le maximum, dans le corps d'une vertèbre lombaire, était de 39,5.

Ces expériences prouvent que M. *Rees* n'a pas séché suffisamment les os qu'il a calcinés. Mais elles présentent la même source d'incertitude que j'avais déjà signalée à l'égard des expériences de M. *Rees*, savoir que le carbonate ammoniac est un moyen très-peu sûr pour remplacer complétement l'acide carbonique qui a été chassé par la calcination. Les expériences ne laissent cependant aucun doute sur les petites variations que présente la quantité de cartilage contenue dans les différents os. Toutefois les os spongieux ne contiennent pas autant de cartilage que les expériences l'indiquent, parce que le poids de ce dernier est augmenté de celui du périoste qui recouvre les cellules intérieures, et qu'on ne peut pas éloigner avant la calcination. Les analyses de M. *Frerichs* prouvent aussi que le rapport entre le phosphate et le carbonate calcique présente également de petites variations. Quelques expériences semblent montrer en outre que la terre des os est réunie au cartilage par une affinité chimique; car l'ammoniaque caustique a produit, dans un mélange formé d'une dissolution de chondrine dans l'eau et de terre d'os dans l'acide chlorhydrique, un précipité qu'il a séché, et dans lequel il a trouvé, dans trois analyses, 24,4, 27,4 et 28,2 p. c. de chondrine, 26, 2 p. c. correspond à 1 atome de terre d'os et 1 atome de choudrine. On peut objecter à cette observation que les os ne renferment pas de chondrine.

Pour prouver que la terre d'os est uniformément répandue dans la masse, et que le carbonate et le phosphate calcique ne sont pas séparés l'un de l'autre, M. *Frerichs* traita une lame d'os, assez mince pour qu'on pût distinguer très-nettement le tissu rayonné de l'os, par une dissolution de potasse étendue, dans le but d'en extraire le cartilage. Après l'avoir lavée, il la traita par du nitrate argentique, qui lui communiqua une couleur jaune parfaitement uniforme, due à la formation de sous-phosphate argentique.

CHEVEUX. — Dans le rapport précédent, p. 328, j'ai mentionné des expériences de M. *Scherer* sur la composition des cheveux, d'après lesquelles ce chimiste admet qu'ils renferment les éléments de 1 atome de protérine (calculée d'après la formule de M. *Liebig*, $C^{48} H^{72} N^{12} O^{14}$). M. *van Laer* (1) a fait de nouvelles recherches à cet égard, sous la direction de M. *Mulder*.

(1) Scheik. Onderzoeck., 2° St., p. 73.

Des cheveux d'homme clairs ont été traités par l'éther et l'alcool, et ensuite séchés à 120°, ils ont fourni à l'analyse le résultat suivant, calculé d'après l'ancien poids atomique du carbone, ainsi que celui de M. *Scherer*, que je mets en regard, pour qu'on puisse les comparer.

	v. Laer.		Scherer.	v. Laer, calculé d'après C = 75,12.
Carbone. . .	50,65	»	50,65	49,777
Hydrogène. .	6,36	63,9	6,77	6,560
Nitrogène. . .	17,14	»	17,94	17,140
Oxygène. . . / Soufre. . . .	25,85	»	24,74	26,723

Pour déterminer le soufre on a lavé les cheveux avec de l'eau froide, et sans les traiter par l'éther et l'alcool, qui altèrent la quantité de soufre, on les a fait bouillir dans l'eau régale jusqu'à ce qu'ils fussent entièrement détruits, ce qui nécessita une ébullition prolongée pendant plusieurs jours; puis on a précipité l'acide sulfurique, dans la liqueur fortement acide, par du chlorure barytique. De cette manière on a obtenu :

Cheveux bruns de		4,98 à 5,44 p. c. de soufre.	
—	noirs. . .	4,85 à 5,22	»
—	rouges. .	5,02 à	»
—	gris . . .	4,65 à 4,95	»

Moyenne. . . 5 p. c.

Après avoir séparé le sulfate barytique, on pouvait, au moyen d'ammoniaque exempte d'acide carbonique, précipiter une petite quantité de phosphate barytique, souillé par une trace de phosphate ferrique; cependant la quantité de phosphore est si minime, qu'on ne peut pas l'introduire dans la formule d'une manière qui offre quelque probabilité.

Si l'on calcule l'analyse précédente en ayant égard à ces résultats (C= 75,12), on a :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	49,777	53	49,695
Hydrogène . .	6,390	82	6,386
Nitrogène. . .	17,140	16	17,678
Oxygène. . . .	26,723	17	21,219
Soufre.		2	5,022

Des circonstances sur lesquelles je reviendrai plus bas, m'ont conduit à scinder cette formule de la manière qui suit :

1 at. de protéine combinée avec 2 at. de soufre	$= 40\,C + 62\,H + 10\,N + 12\,O + 2\,S.$
1 at. d'une matière qui sert de lien.	$= 15\,C + 20\,H + 6\,N + 5\,O.$
	$55\,C + 82\,H + 16\,N + 17\,O + 2\,S.$

Les cheveux renferment en outre des résidus de l'évaporation cutanée, que l'eau enlève, et quelques autres matières étrangères qui ne font pas partie de leur composition, et qui sont : de la margarine, de l'élaïne, de l'acide margarique (1) libre, une matière extractive brune, soluble dans l'eau et dans l'alcool; du sel marin et du lactate ammonique. Le soufre qui s'y trouve est retenu avec si peu d'affinité que l'alcool et l'éther peuvent l'en extraire, et les dissolutions acquièrent une odeur d'hydrogène sulfuré.

Quand, après avoir extrait ces matières avec de l'alcool et de l'éther, on sèche les cheveux et qu'on les met dans de l'eau dans laquelle on fait passer un courant de chlore, ils s'altèrent lentement, ils perdent leur couleur peu à peu, et au bout de huit jours ils sont complétement décolorés, tout en conservant leur forme; mais il faut entretenir l'action de l'eau de chlore au moyen de la chaleur, et y maintenir un excès de chlore. Après cette opération on filtre la liqueur, on lave les cheveux pour enlever l'acide libre, et on les sèche. Ils sont convertis alors en chlorite de protéine et répandent une odeur d'acide chloreux pendant plusieurs semaines. Les cheveux et le crin produisent exactement la même composition. Ils ont été analysés et ont produit ($C = 75{,}12$) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	48,40	40	48,515
Hydrogène.	6,08	62	6,220
Nitrogène.	14,09	10	14,232
Oxygène.	18,82	12	19,294
Acide chloreux . . .	12,61	1	11,941

$= C^{40}\,H^{62}\,N^{10}\,O^{12} + \dddot{Cl}$. Pour contrôler l'exactitude de cette composition, on a dissous cette combinaison dans l'ammoniaque, qui a produit un faible dégagement de gaz nitrogène. On a concentré la dissolution et séparé le chlorure ammonique au moyen de l'alcool. Le résidu, après avoir été bien lavé avec de l'alcool, et séché ensuite à 120°, a fourni à l'analyse ($C = 75{,}12$) :

(1) Je ne crois pas que cette graisse puisse être d'une nature analogue à la stéarérine et à l'élaérine de M. *Chevreul*, et il est presque impossible de les comparer tant que ces dernières sont si peu connues. Il faut nécessairement, si l'on veut faire des comparaisons, qu'on examine simultanément la laine et les cheveux.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	51,70	40	50,014
Hydrogène. .	6,67	62	6,697
Nitrogène. .	15,07	10	15,523
Oxygène. . .	26,56	15	25,966

Cette analyse montre clairement que ce résidu est de la trioxyprotéine, qui toutefois diffère de celle qu'on obtient au moyen de la protéine, de l'albumine, etc., etc., en ce que cette dernière, comme nous l'avons vu pag. 343, est combinée avec un atome d'eau, dont l'existence est évidente, puisque la moitié peut en être chassée et remplacée par des bases. Ces résultats prouvent donc d'une manière évidente que les cheveux contiennent de la protéine.

La liqueur dans laquelle le chlorite de protéine s'est formé renferme, outre un peu de chlorite de protéine, des produits de décomposition de la matière qui sert de lien, dont il a été question plus haut, et qui n'a conduit à aucun résultat déterminé, bien qu'elle ait été soumise à un examen particulier.

Quand on dissout dans la potasse caustique des cheveux dépouillés de graisse, ils dégagent un peu d'ammoniaque et donnent une liqueur jaune, qui précipite de la protéine lorsqu'on la sature avec de l'acide acétique. Cette protéine a été analysée, et la composition en a été trouvée conforme à celle de la protéine ordinaire. Mais M. *Scherer* avait montré auparavant qu'on obtient en outre un autre produit que M. *van Laer* a aussi préparé.

Nous avons vu que lorsqu'on dissout des cheveux privés de graisse dans une lessive de potasse, et qu'on ajoute ensuite une quantité d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique exactement nécessaire pour donner une réaction acide à la liqueur, la protéine se précipite. Si l'on ajoute maintenant un excès d'acide, celui-ci précipite un autre corps, qu'on peut constamment obtenir d'une composition constante quand on opère avec soin. Voici les résultats comparatifs des analyses de ce corps suivant M. *van Laer* et suivant M. *Scherer* :

	v. Laer.	Scherer.	
Carbone. . . .	53,44	53,52	53,54
Hydrogène. . .	7,04	7,17	6,93
Nitrogène. . .	14,51	14,80	
Oxygène. . . .	25,01	24,51	

Si l'on calcule la composition de ce corps, on trouve qu'il est composé de 1 atome de protéine et de 2 at. d'oxygène, c'est-à-dire qu'il est de la *bioxyprotéine*. Voici les résultats du calcul (C = 75,12).

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	52,73	40	52,931
Hydrogène. . . .	7,04	62	6,814
Nitrogène	14,51	10	15,593
Oxygène.	25,72	14	24,662

$= C^{40} H^{62} N^{10} O^{14}$. La bioxyprotéine possède les propriétés suivantes : quand elle a été bien lavée et à l'état humide, elle est d'un jaune pâle, mais par la dessiccation elle s'agglutine et forme une masse résineuse noire, qui produit une poudre jaune d'ambre-foncé. Sous l'influence de la chaleur elle se boursoufle considérablement, répand une odeur de corne brûlée, et laisse un résidu de charbon difficile à brûler. Elle est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante l'altère et la convertit en une masse insoluble et gluante qui s'attache au verre, et une partie soluble qui communique une couleur jaune à l'eau. L'alcool ne la dissout pas. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipitée par l'eau. Elle se dissout dans les acides étendus et même dans l'acide acétique, mais l'eau ne la précipite pas de ces dissolutions. Ces dernières produisent au contraire des précipités avec le cyanure ferroso-potassique, l'acide tannique et l'acétate plombique. L'acide nitrique lui communique une couleur jaune qui devient orange-clair par l'ébullition. Elle se dissout dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, et en est précipitée par les acides étendus.

M. *van Laer* fait observer que la méthode de préparation pourrait faire croire que la bioxyprotéine est mélangée avec de la protéine, mais il n'en est rien : car quand la protéine a été précipitée par un acide de sa dissolution dans la potasse, par la saturation exacte de la liqueur, la protéine se redissout de nouveau par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide, tandis que la bioxyprotéine ne se précipite que quand il y a un excès d'acide dans la liqueur.

Pour expliquer la formation de ce corps, M. *van Laer* suppose que la potasse, en vertu de sa réaction sur la combinaison de protéine et de soufre, enlève cette dernière et la remplace par de l'oxygène, de sorte qu'il en résulte du $\dot{K}$ et de la bioxyprotéine. Cette substitution n'est cependant jamais complète. Quand la lessive de potasse est très-étendue, il se forme du sulfure potassique et du dithyonite potassique, comme à l'ordinaire, et l'on obtient dans la dissolution beaucoup de protéine et peu de bioxyprotéine. Si, au contraire, elle est plus concentrée, alors on obtient une plus forte proportion de cette dernière, et moins de protéine.

Lorsqu'on dissout des cheveux privés de graisse dans une lessive de potasse caustique, qu'on précipite la protéine par la quantité d'acide chlorhydrique exactement nécessaire, qu'on filtre et qu'on fait passer du

chlore dans la liqueur qui contient la bioxyprotéine en dissolution, on obtient d'abord un précipité de chlorite de protéine qu'on recueille sur un filtre, et ensuite une autre combinaison qui a une composition différente. On ne peut guère saisir une limite rigoureuse entre ces deux précipités; mais, si l'on retarde un peu la filtration du premier, de manière qu'il contienne un peu du second, tout ce qui se dépose ensuite sous l'influence du chlore a une composition constante et constitue une combinaison d'acide chloreux avec une protéine dont la composition est modifiée. D'après trois analyses, il paraît que ce corps est composé de $C^{40} H^{62} N^{8} O^{17} + \dddot{Cl}$; il renferme par conséquent 2 at. de nitrogène de moins, et 5 at. d'oxygène de plus que la protéine. La matière qui sert de lien, et dont nous avons supposé l'existence plus haut, contribue-t-elle à la formation de ce corps? Elle doit évidemment jouer un rôle quelconque dans ces métamorphoses.

Cette nouvelle combinaison d'acide chloreux est une masse jaune-pâle, translucide après la dessiccation, et qui conserve très-long-temps l'odeur de l'acide chloreux. A l'état humide elle fond à 35° comme le chlorite de gélatine. Elle est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en sépare une matière gluante et blanche, soluble dans l'acide acétique. Elle se dissout presque entièrement dans l'alcool étendu, et sans résidu dans l'alcool anhydre. La potasse et l'ammoniaque la dissolvent, et l'acide sulfurique étendu la précipite sans altération de ces dissolutions. Elle se dissout dans l'acide nitrique sans le colorer. La dissolution devient rouge de sang par le cyanure jaune, mais ne forme pas de précipité.

M. *van Laer* conclut de toutes ces expériences que les cheveux sont composés de fils ou de fibres formés de 1 atome de protéine et 2 atomes de soufre qui sont liés ensemble, d'une manière analogue aux fibres de la chair par la cellulose, par une matière dont la composition se rapproche des tissus gélatineux, et que l'on peut représenter, comme il a été dit plus haut, par la formule $C^{13} H^{20} N^{6} O^{5}$, qui diffère par conséquent de la gélatine, $C^{13} H^{20} N^{4} O^{5}$, en ce qu'elle contient 1 équivalent de nitrogène de plus.

Cette manière de se représenter la composition des cheveux ne manque pas de probabilité; cependant, dans l'état actuel de la science, on ne peut la considérer que comme une simple hypothèse.

Si ce corps existe réellement, ces expériences montrent qu'il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans les acides étendus, et qu'il se dissout dans une lessive de potasse caustique en se décomposant et donnant lieu à un dégagement d'ammoniaque; car la protéine et la bioxyprotéine peuvent être séparées de leurs dissolutions alcalines sans que la quantité de nitrogène qu'elles contiennent en soit altérée.

Les cheveux laissent une cendre après la calcination. Cette cendre a une composition différente suivant les cheveux de personnes différentes; mais elle ne paraît pas varier avec la couleur. Une partie de la cendre est soluble dans l'eau et se compose de sel marin, de sulfate calcique et de sulfate magnésique; l'autre partie, qui est insoluble dans l'eau, renferme du sulfate et du phosphate calcique, de l'oxyde ferrique et un peu de silice. Le tableau suivant rend compte des variations qu'elle présente.

	CENDRE sur 100 parties.	MATIÈRES solubles.	OXYDE ferrique.	SELS terreux.
Cheveux bruns..	0,54	0,17	0,058	0,512
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32	»	»	»
Cheveux noirs. .	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15	»	»	»
Cheveux rouges.	1,30	0,25	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
	1,85	»	»	»
Cheveux gris. . .	1,00	0,24	0,232	0,328
	0,75	»	»	»

On n'a pas réussi à trouver des matières particulières dans des cheveux de couleurs différentes. M. *v. Laer* n'a pas pu obtenir les huiles colorées que *Vauquelin* avait trouvées; savoir: une huile rouge dans les cheveux rouges, et une huile vert-grisâtre dans les cheveux noirs. Les cheveux ne perdent leur couleur ni dans l'éther, ni dans l'alcool, ni même dans la marmite de Papin. Si la couleur des cheveux est due à une matière colorante particulière, cette dernière est en quantité trop minime pour être découverte au moyen des réactifs.

Les cheveux se comportent dans l'eau bouillante d'une manière toute différente des matières analogues à la protéine. Quand on les soumet à une ébullition prolongée et qu'on renouvelle l'eau à plusieurs reprises, l'eau dissout bien quelque chose et dégage de l'hydrogène sulfuré; les premières eaux ont une couleur jaune, et donnent des précipités avec l'acide tannique et l'acétate plombique; mais les cheveux conservent leurs couleurs; ils sont plus cassants et paraissent s'être amincis, toutefois ce que l'eau dissout est presque insignifiant en comparaison du poids de cheveux employé. M. *v. Laer* a fait bouillir dans la marmite de Papin à une pression de $8\frac{1}{2}$ atmosphères des cheveux qui avaient bouilli préalablement à plusieurs reprises dans des vases ouverts, il renouvela l'eau trois fois au bout de seize heures d'ébullition; après cette opération ils

avaient encore leur forme, mais ils étaient plus minces et plus cassants. L'eau avait une couleur rouge-clair, et était troublée par des parties détachées qui avaient une couleur grisâtre. Après la filtration et l'évaporation, elle laissa une matière extractive rouge qui n'a pas pu être obtenue à l'état solide et dur. Elle se dissolvait dans l'alcool à l'exception d'une poudre grise qui formait un résidu. La dissolution alcoolique laissa, après l'évaporation, un extrait rouge-brun, d'une saveur mordicante et amère, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, et qui ne donnait qu'un faible précipité avec l'acétate plombique. Le nitrate ammonico-argentique produisait un précipité brun-chocolat qui ne noircissait pas par l'ébullition.

La poudre grise insoluble dans l'alcool se dissolvait dans l'eau ; cette dissolution avait une réaction acide et donnait des précipités avec le nitrate barytique, l'acétate plombique et le nitrate argentique, sans que l'argent en fût réduit. Le précipité se dissolvait dans l'ammoniaque et lui communiquait une couleur brune. L'acide nitrique la décompose et donne lieu à de l'acide xanthoprotéique et à de l'acide oxalique. Elle se dissout dans la potasse caustique avec dégagement d'ammoniaque, mais elle est insoluble dans l'ammoniaque caustique.

Ces matières sont des produits de métamorphose des cheveux, mais leurs propriétés montrent clairement que ce ne sont pas les mêmes que ceux que fournissent les corps congénères de la protéine ni les tissus gélatineux sous l'influence de l'eau bouillante.

Quand, au contraire, on soumet les cheveux à une ébullition prolongée dans de l'acide chlorhydrique, ils se dissolvent peu à peu, donnent lieu à du sel ammoniac, et la liqueur devient peu à peu d'un brun foncé et dépose de l'humine et de l'acide humique exactement comme cela arrive, suivant M. *Mulder*, quand on traite de la même manière la fibrine et l'albumine.

Lorsqu'on les fait bouillir dans une cornue avec de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son poids d'eau, ils se dissolvent aussi, mais ne donnent lieu qu'à une très-faible quantité d'humine qui ne se dissout pas. La liqueur contient du sulfate ammonique et des produits de métamorphose des cheveux que M. *v. Laer* se propose d'étudier ainsi que ceux que nous avons mentionnés plus haut.

L'acide nitrique convertit les cheveux, en premier lieu, en acide xanthoprotéique ; quand on prolonge la réaction, il dissout ce dernier et donne une liqueur rouge-brun qui renferme de l'acide sulfurique, de l'acide saccharique et de l'acide oxalique.

L'acide acétique étendu ne modifie les cheveux que faiblement par l'ébullition. L'acide concentré devient jaune, bien qu'il n'en dissolve que très-peu de chose, et rend les cheveux cassants.

URINE. — *Lehmann* (1) a publié le commencement d'un grand travail

(1) Journ. für pr. Chem.. XXVI, XXVII, 257.



sur l'urine, en ayant égard à différentes circonstances relatives à l'état de santé et à l'état de maladie. Ce travail sera, à ce qu'il paraît, d'une grande importance, tant du point de vue chimique que du point de vue physiologique, et mériterait que j'entrasse dans plus de détails que je ne puis le faire dans ce Rapport, qui est déjà assez long.

Voici la marche qu'il a suivie : il montre que l'urine a une certaine tendance à éprouver une destruction spontanée qui commence par une formation d'ammoniaque aux dépens de l'urée ; cette ammoniaque sature de plus en plus l'acide libre de l'urine, jusqu'à ce que cette dernière devienne alcaline, époque à laquelle la modification devient plus rapide. Plus l'urine est concentrée, plus elle résiste long-temps à cette altération, de sorte que l'urine du matin peut être conservée pendant quatre à cinq jours avant que l'acide soit neutralisé, tandis que l'urine qui renferme plus d'eau, que l'on rend à certaines époques de la journée, ou bien l'urine du matin, étendue de son volume d'eau, peut devenir neutre ou même alcaline déjà au bout de vingt-quatre heures. Cette modification est due en partie au mucilage de la vessie, et principalement à la matière qui est la cause de la couleur jaune de l'urine, et qui est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et qu'on ne doit pas confondre avec les matières colorantes qui accompagnent l'acide lithénique (acide urique) dans certaines maladies. La métamorphose de l'urine paraît ne pas commencer immédiatement ; ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la formation d'ammoniaque commence, et pendant ce temps l'on trouve qu'il faut la même quantité de carbonate sodique pour neutraliser complétement des portions que l'on prend pour essai ; mais, dès que la formation d'ammoniaque a commencé, l'acide ne tarde pas à en être saturé et l'ammoniaque à devenir libre.

La chaleur exerce la même influence qu'un long espace de temps, cependant on peut évaporer de l'urine fraîche et moyennement saturée sans qu'elle éprouve une altération notable, pourvu que l'évaporation aille promptement, et à une température de 90 à 100°. M. *Lehmann* prescrit de faire cette opération dans une cornue tubulée, chauffée à une température voisine de 100°, tandis qu'on fait passer dans la cornue un courant d'air sec qui entraîne les vapeurs d'eau à mesure qu'elles se forment. L'expérience a prouvé que l'on peut même concentrer de cette manière de l'urine qui provient d'un état de maladie. Si l'urine est alcaline dès le commencement, il faut saturer l'alcali libre par un petit excès d'acide sulfurique, et tenir compte de la quantité d'acide sulfurique ajouté.

Quand on analyse l'urine et en général des dissolutions de matières organiques, on ne peut pas, comme on le fait quand il s'agit d'analyses minérales, rechercher et déterminer quantitativement chaque élément l'un après l'autre sur la même quantité de matière. Il faut diviser la ma-

tière à analyser en plusieurs parties que l'on examine séparément et dans lesquelles on ne détermine qu'un seul élément, quelquefois deux, d'autres fois plusieurs si la nature des opérations permet de le faire successivement.

Quand on veut séparer et déterminér l'*urée*, on procède de la manière suivante : on évapore l'urine jusqu'à $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{7}$ de son volume primitif, et l'on verse le sirop encore chaud dans quatre fois son poids d'alcool à 95 p. c., puis on rince la cornue avec le même alcool pour en retirer toutes les parties solubles dans l'alcool. Après avoir laissé l'alcool pendant une heure au moins en contact avec la partie insoluble, on décante la dissolution claire et on lave le résidu avec de l'alcool de la même force tant qu'il en est coloré. On ramène la dissolution alcoolique par l'évaporation à consistance sirupeuse, et on la mélange ensuite peu à peu avec 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'acide nitrique de 1,322 D, exempt d'acide nitreux, en ayant soin d'entourer le vase d'eau à 0°. Le nitrate d'urée se dépose dans la liqueur acide d'une manière si complète, quand on laisse le vase dans l'eau froide, que ce qui reste en dissolution, est à peine appréciable. Le dépôt est coloré, on le jette sur un filtre, on l'exprime dans du papier Joseph, puis on introduit le sel brun dans un verre, on lave le filtre avec un peu d'eau tiède qu'on fait couler dans le verre pour dissoudre la masse de manière à obtenir une dissolution tiède saturée. Cela posé, on ajoute à cette dernière un demi-volume d'acide nitrique de 1,322 D, puis on laisse refroidir et reposer. Le nitrate d'urée se dépose alors en cristaux incolores, tandis que la matière colorante est en partie détruite et en partie en suspension dans l'acide, et suit ce dernier quand on le décante ; on recueille les cristaux sur un filtre, on les exprime et on les fait sécher. On détermine ensuite la quantité d'urée d'après le poids du nitrate. M. *Lehmann* a trouvé, ainsi que *Prout*, que ce sel contient 52,95 p. c. d'urée, résultat qui s'accorde bien avec la formule $C^2 H^8 N^4 O^2 + \ddot{\overline{N}}$. Mais M. *Regnault*, qui a analysé ce sel par la combustion (Rapport 1839, p. 662, Éd. S.), y a trouvé en outre 1 at. d'eau, d'où il résulte qu'il ne peut contenir que 48,854 p. c. d'urée anhydre, circonstance que je signale comme devant faire l'objet d'un nouvel examen.

M. *Lehmann* s'est assuré, par une série d'essais, qu'on peut facilement découvrir 3 $\frac{1}{3}$ p. 100 d'urée dans une dissolution, en mélangeant cette dernière avec le double de son volume d'acide nitrique de 1,322 D et l'abandonnant à elle-même pendant vingt-quatre heures. Quand une liqueur ne contient que 1 $\frac{1}{3}$ p. 100 on n'obtient point de cristaux de nitrate d'urée, même à un froid de 0°; mais si l'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée dans un verre de montre, on aperçoit déjà au bout de vingt-quatre heures des écailles de nitrate qui se déposent sur les bords.

On retire l'*acide lithénique* (acide urique) de la même urine qui a été évaporée et qui a servi à déterminer l'urée; dans ce but, on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu qui ne s'est pas dissous dans l'alcool. Le mucilage de la vessie et l'acide lithénique ne se dissolvent pas, une dissolution d'hydrate potassique dissout l'acide et laisse la majeure partie du mucilage. L'acide acétique est le meilleur réactif pour précipiter ensuite l'acide lithénique de la dissolution potassique, parce que le mucilage reste dissous dans l'excès d'acide. On peut aussi précipiter l'acide lithénique par un excès de sel ammoniac, et laisser évaporer l'excès d'ammoniaque. Le précipité est du bilithénate ammonique, qui, d'après l'analyse de M. *Lehmann*, perd à 100° l'atome d'eau qui est combiné avec le second atome d'acide. Ce sel doit être lavé avec de l'acide acétique étendu, pour enlever l'eau-mère, avant qu'on le fasse sécher.

On évapore ensuite l'eau-mère à siccité, et l'on arrose le résidu avec de l'eau sans agiter la masse; l'on sépare ainsi le mucilage que la potasse avait dissous.

M. *Lehmann*, qui met un grand prix à déterminer exactement l'*acide lactique* dans des analyses de chimie animale, le sépare de la manière qui suit. On traite de l'urine évaporée, par l'alcool, comme il a été dit plus haut. Le résidu, insoluble dans l'alcool, contient de l'acide lactique sous forme d'une combinaison insoluble dans l'alcool. On sature l'acide libre de ce résidu par du carbonate ammonique, on évapore, on reprend par l'alcool, qui dissout actuellement le lactate ammonique, l'on ajoute cette dissolution à la première dissolution alcoolique et l'on chasse tout l'alcool par la distillation au bain-marie.

On dissout le résidu dans l'eau et on le fait digérer avec du carbonate zincique pour saturer l'acide libre, puis on ajoute une quantité d'acétate zincique suffisante pour que toute la quantité d'acide lactique se combine avec l'oxyde zincique; cela fait, on évapore à siccité et l'on traite par l'alcool, qui dissout toutes les autres matières sauf le lactate zincique, qui est insoluble. Ce dernier retient encore sous forme de combinaison chimique une petite quantité des éléments organiques de la dissolution, qu'on peut détruire en chauffant le sel à 200° au bain-marie, température que le lactate zincique supporte sans s'altérer. On le redissout ensuite dans l'eau et on le précipite par le carbonate sodique avec le concours de l'ébullition.

Le carbonate zincique n'est pas encore complétement exempt de matières organiques, de sorte que, pour éviter une perte à la calcination, par la réduction du zinc, il faut l'arroser avec quelques gouttes d'acide nitrique qui fournit par la calcination la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler les restes des matières organiques. Le poids de l'oxyde zincique donne ensuite le moyen de déterminer la quantité d'acide lactique qu'il avait saturé.

Mais il ne suffit pas de savoir combien d'acide lactique l'urine contient, il faut aussi connaître la quantité d'acide lactique libre qu'elle renferme Dans ce but, M. *Lehmann* divise l'urine, qu'il s'agit d'analyser, en deux parties. Il traite l'une de ces parties par un petit excès d'acide chlorhydrique, pour la rendre acide, et la précipite par du chlorure barytique; le précipité est du sulfate barytique, qu'il lave et qu'il traite d'abord par de l'acide chlorhydrique et ensuite par de l'acide sulfurique étendu et bouillant, pour enlever les matières organiques qu'il entraîne, puis il le calcine. De cette manière il détermine la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'urine.

Il fait digérer l'autre partie avec du carbonate barytique, récemment précipité et encore humide. Il se forme du lactate barytique, qui à son tour précipite le sulfate barytique; et quand la liqueur est neutre, l'acide lactique se trouve combiné équivalent pour équivalent avec la base dont l'acide sulfurique a été séparé. La liqueur ne contient donc pas de baryte. Maintenant on rend la liquéur acide par de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du chlorure barytique, qui précipite le reste d'acide sulfurique, dont la quantité peut être comparée avec celle qu'on a déterminée auparavant, et la différence est au poids de l'acide lactique libre comme le poids de 1 at. d'acide sulfurique est au poids de 1 at. d'acide lactique.

Cette méthode ne peut être suivie évidemment que lorsque le nombre des atomes d'acide sulfurique est de beaucoup supérieur à celui de l'acide lactique libre.

L'urine contient de l'albumine plus souvent qu'on ne le croit, mais elle s'y trouve en trop petite quantité pour en être précipitée par l'acide nitrique. M. *Lehmann* mélange l'urine avec de l'acide nitrique et fait bouillir. L'albumine se précipite avec le mucilage. Il traite le précipité par l'acide acétique, qui dissout l'albumine et très-peu de mucilage, et précipite l'albumine de cette dissolution par du carbonate ammonique; de cette manière on en peut déterminer le poids.

Pour déterminer les éléments organiques de l'urine, on mélange l'urine, avant l'évaporation, avec de l'acide nitrique, on reprend le sirop par une nouvelle quantité d'acide, on fait bouillir et l'on continue cette opération jusqu'à ce que toutes les matières organiques soient détruites, puis on chauffe au rouge. Cette méthode a, toutefois, l'inconvénient de détruire aussi les sels ammoniques et de chasser une grande partie du chlore des chlorures, de sorte qu'il faut ensuite les déterminer séparément.

M. *Lehmann* a analysé sa propre urine, qu'il recueillait chaque jour et qu'il pesait, et cela pendant douze jours, pendant lesquels il menait une vie ordinaire. La quantité d'urine qu'il rendait journellement variait entre 712 et 1448 grammes. La pesanteur spécifique variait entre 1,0156

et 1,0294, mais ne présentait aucun rapport déterminé relativement à la quantité d'urine rendue ; cependant un maximum d'urine rendue correspondait en général à un minimum de pesanteur spécifique. L'urine au minimum de pesanteur spécifique laissait un résidu solide de 5,5932 p. 100, et celle au maximum laissait un résidu solide de 8,0878. Le maximum de matières solides rendues avec l'urine journellement, variait entre 81,47 et 56,086 grammes. Il estime que la moyenne normale de la pesanteur spécique est 1,022 et que celle des matières solides qui y sont contenues est 6,5825 p. 100, dont 2,934 à 3,289 p. 100 sont de l'urée, 0,1089 de l'acide lithénique, 0,152 de l'acide lactique libre et 0,120 de l'acide lactique combiné avec des bases.

Le rapport de ces matières sur 100 p. du résidu, après l'évaporation de l'urine, est 46,25 p. 100 d'urée, 1,710 d'acide lithénique, 2,5205 d'acide lactique libre et 1,702 d'acide lactique combiné.

La quantité moyenne d'urine rendue par jour, pendant douze jours d'expériences, était de 1057,77 grammes, dont 989,95 grammes d'eau et 67,82 grammes de matières solides qui renfermaient 32,498 grammes d'urée, 1,185 grammes d'acide lithénique, 1,462 grammes d'acide lactique libre et 1,162 grammes d'acide lactique combiné.

M. *Lehmann* a communiqué les détails de trois analyses d'urine rendue dans un jour et recueillie à cinq jours de distance. Voici les résultats de ces analyses :

	Sur 100 parties.		
Eau	95,4002	93,7682	95,2019
Urée	3,2914	3,1450	3,2909
Acide lithénique	0,1073	0,1021	0,1098
Acide lactique libre	0,1551	0,1496	0,1515
Lactates	0,1066	0,1897	0,1732
Mucilage	0,0101	0,0112	0,0110
Sel marin et sel ammoniac	0,3602	0,3646	0,3712
Sulfates alcalins	0,7289	0,7314	0,7321
Phosphate sodique	0,3666	0,3765	0,3989
Phosphates calcique et magnésique	0,1187	0,1132	0,1108
Extrait aqueux	0,0591	0,0621	0,0632
Extrait alcoolique	0,9871	1,0059	1,0872

Cette analyse est probablement l'analyse la plus exacte que nous possédions aujourd'hui de l'urine fraîche, et c'était pour moi une grande satisfaction, quand j'ai comparé ces résultats avec ceux que j'ai obtenus (1) il y a trente-quatre ans, de trouver que sur plusieurs points les nombres coïncident exactement avec les miens et que sur d'autres la différence est

(1) Afhandlingar i Fisik, Kemi och Mineralogi, III, 97.

à peine ce qu'elle pourrait être par suite des variations fortuites que cette liqueur peut présenter. C'est plus que je n'aurais osé espérer, vu les méthodes perfectionnées que M. *Lehmann* a suivies et que la science n'offrait pas alors.

Après avoir terminé cet examen, M. *Lehmann* entreprit une recherche très-intéressante, qui devait faire suite à la précédente. Il se soumit lui-même pendant plusieurs semaines à un régime particulier : il commença par ne consommer que des aliments animaux et ne boire que de l'eau et examina minutieusement l'urine pendant cette période, ensuite il adopta exclusivement les aliments végétaux, sans que ces deux différents régimes altérassent en rien sa santé, et enfin il ne prit que des aliments non-nitrogénés, c'est-à-dire que la nourriture d'un jour se composait de 400 grammes d'un mélange de sucre, d'amidon et de gomme et de 125 grammes d'huile d'amandes. Ce dernier régime était une diète complète, de sorte que, bien que cette nourriture contînt 33 grammes de carbone de plus que celle des régimes précédents, il n'a pu la continuer plus de 3 jours sans éprouver un malaise notable et une sensation de faim continuelle. L'urine était d'un rouge brun, peu acide et prenait une réaction alcaline bien prononcée au bout de trente-six heures, à une température de 14° à 18°.

Voici les résultats d'une analyse de l'urine rendue pendant chacun de ces trois régimes :

	Régime		
	Animal.	végétal.	Non nitrogéné.
Eau	90,932	93,492	96,311
Urée	3,379	2,369	1,108
Acide lithénique	0,141	0,098	0,034
Acide lactique libre	0,228	0,133	0,311
Lactate	0,167	0,206	
Extrait aqueux	0,082	0,334	0,276
Extrait alcoolique	0,450	1,377	0,878
Mucilage	0,009	0,010	0,011
Sel marin et sel ammoniac	0,337	0,371	0,114
Sulfates	1,151	0,723	0,298
Phosphates alcalins	0,332	0,374	0,248
Phosphates terreux	0,372	0,111	0,091

Les quantités de matières en grammes, rendues journellement suivant le régime, étaient les suivantes :

	RÉSIDU de l'urine.	URÉE.	ACIDE lithénique.	ACIDES lactique et lactates.	MATIÈRES extractives.
Régime mêlé.	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
Régime animal. . . .	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Régime végétal. . . .	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Régime non nitrogéné.	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

Plus la physiologie de probabilité prend le dessus ; plus on doit être reconnaissant à ceux qui restent dans le sentier de la véritable science, qui est plus sûr ; mais plus pénible.

URÉE. — M. *Erdmann* (1), à l'occasion d'une observation faite par M. *Hagen*, que l'urée absorbe le gaz acide chlorhydrique, a fait passer du gaz acide chlorhydrique sec sur de l'urée séché ; il a trouvé que cette dernière l'absorbe, s'échauffe, fond et se réduit en une masse oléagineuse jaune-pâle, qu'il faut ensuite maintenir à l'état fondu, au moyen d'une chaleur artificielle, jusqu'à ce qu'elle n'absorbe plus de gaz ; alors on enlève l'excès d'acide par un courant d'air atmosphérique, et l'on obtient après le refroidissement une masse cristallisée, feuilletée et rayonnée qui contient 37,5 p. 100 d'acide chlorhydrique et 62,5 p. 100 d'urée ; correspondant à la formule $C^2 H^4 N^2 O^2 + \overline{N} \overline{H}^4 \overline{G}l$. Exposée à l'air, elle en attire l'humidité et perd de l'acide chlorhydrique. L'eau la décompose en urée et acide chlorhydrique. L'alcool anhydre la dissout, mais ne dépose pas de cristaux ; la dissolution dans une très-petite quantité d'alcool chaud ne cristallise pas non plus. On n'a pas essayé d'évaporer l'alcool dans le vide.

M. *Pelouze* (2) a préparé la même combinaison et lui a trouvé la même composition que M. *Erdmann*. M. *Pelouze* a communiqué en outre quelques observations sur l'urée, qui réfutent des données antérieures. MM. *Cap* et *Henri* avaient signalé (Rapp. 1839 ; p. 639. Éd. S.) que l'urée produit des combinaisons cristallisées avec l'acide lactique, l'acide hippurique et l'acide lithénique. M. *Pelouze* a essayé de préparer ces combinaisons ; mais il n'en a pu obtenir avec aucun de ces acides. Il a montré que ce que ces chimistes ont décrit comme des cristaux de ces sels n'était probablement autre chose que des cristaux d'urée libre ; car quand on mélange de l'urée avec des sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, l'urée enlève cette eau et s'y dissout. Le sulfate sodique

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 506.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., vi, 65.

cristallisé, par exemple, donne lieu à une bouillie de sulfate sodique anhydre et à une dissolution concentrée d'urée.

Le nitrate d'urée, chauffé à 140°, dégage un mélange de 2 volumes de gaz acide carbonique et 1 volume de gaz oxyde nitreux, et laisse un résidu formé de nitrate ammonique et d'urée libre qui se décompose lui-même à une température plus élevée. Le nitrate ammonique se décompose de la manière ordinaire, et l'urée produit de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, mais point d'acide cyanurique, ce qui tient probablement à l'eau engendrée par le nitrate. Dans la masse se forment de petites paillettes brillantes d'un acide, qui ressemble à l'acide benzoïque, qui est peu soluble dans l'eau et qu'on peut séparer au moyen de cette dernière du nitrate ammonique et de l'urée. M. *Pelouze* est porté à croire qu'il est composé de $C^2 H^6 N^2 O^4$. Quand on le fait bouillir avec un excès d'hydrate potassique, il ne produit qu'un faible dégagement d'ammoniaque. Il précipite le sous-acétate plombique et le nitrate ammonico-argentique. Par la sublimation il se volatilise sans laisser de résidu et donne lieu à des produits acides qui passent à la distillation.

Oxyde omichmylique. — M. *Scharling* (1) a publié quelques observations sur un des principes de l'urine, qu'on connaissait auparavant et qu'il a extrait d'une manière particulière.

Il fait geler de l'urine, puis il enlève la glace et traite le résidu concentré, qui ne gèle pas, avec de l'éther qu'il laisse en contact pendant vingt-quatre heures; après cela il décante l'éther et en rajoute de nouveau, jusqu'à ce que ce dernier ne dissolve plus rien. Il sépare ensuite l'éther par la distillation, et traite le résidu, d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau chaude, et c'est la matière qui reste sans se dissoudre que M. *Scharling*, dans la supposition qu'elle est un corps non mélangé, a appelé *oxyde omichmylique*, de ὀμιχμα, urine.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on la dissout dans une lessive de potasse, on fait bouillir pendant quelques instants et on la précipite par l'acide sulfurique en flocons bruns qu'on lave bien et qu'on dissout dans l'éther; on évapore ensuite la dissolution filtrée après avoir ajouté quelques gouttes d'eau. Le résidu fond dans l'eau bouillante et se réduit en une huile brun-jaunâtre qui se fige par le refroidissement et prend la consistance d'une résine. Cette dernière a une odeur de castoréum qui devient urineuse sous l'influence de la chaleur. Elle se dissout dans l'alcool et donne une dissolution qui rougit le papier de tournesol. Quand on la chauffe fortement, elle prend feu, brûle avec une flamme claire et laisse très peu de cendre.

Lorsqu'on traite l'oxyde omichmylique avec un mélange d'acide nitri-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 265.

que et d'acide chlorhydrique, il donne lieu à plusieurs produits de métamorphose.

Résine de chloromichmyle. Ce corps se forme quand la réaction est très-prompte. Il est jaune, visqueux et contient du chlore. Si l'on continue la réaction de l'acide, ce dernier distille et entraîne un corps oléagineux jaune-verdâtre, qui devient ensuite jaune, et enfin, lorsque la liqueur se concentre, il se forme tout d'un coup une réaction très-vive. La masse se boursoufle, la cornue et le récipient se remplissent d'une écume jaune et d'une fumée blanche, et il reste un charbon poreux dans la cornue.

Quand on fait bouillir le produit de la distillation avec de l'eau, on obtient par le refroidissement une petite quantité de cristaux feuilletés, qui constituent un acide particulier que M. *Scharling* appelle *acide chloromichmylique*. Cet acide est volatil et ressemble à l'acide benzoïque; on n'a pas pu s'en procurer une quantité suffisante pour l'analyser. M. *Scharling* est porté à croire que c'est le même acide qui se forme quand on traite le résidu de l'évaporation de l'urine par l'acide nitrique (Rapp. 1832, p. 434. Éd. S.), qu'il a analysé à cette occasion et qu'il a trouvé composé de $C^{14} H^{10} Cl^{2} O^{4}$, c'est-à-dire $C^{14} H^{8} Cl^{2} O^{3} + \dot{H}$ d'acide benzoïque dans lequel 2 at. d'hydrogène sont remplacés par 2 at. de chlore.

Il désigne par le nom de *nitrochloromichmyle* le corps oléagineux jaune-verdâtre qui se forme dans cette opération. Ce corps a une pesanteur spécifique = 1,5 et une odeur pénétrante qui excite des larmoiements. L'alcool le dissout, mais le décompose, et la dissolution renferme ensuite du nitrite éthylique. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il se convertit en acide chloromichmylique et met de l'acide chlorhydrique en liberté dans la liqueur. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et si l'on distille cette dissolution, on obtient de l'eau, de l'acide chlorhydrique, un peu d'acide chloromichmylique et un corps oléagineux particulier, le *chloromichmyle*, qui se forme également quand on traite le nitrochloromichmyle par des dissolutions étendues de carbonate potassique et de carbonate sodique.

Le nitrochloromichmyle jouit des propriétés d'un acide nitrique copulé, il se combine avec les alcalis caustiques et donne lieu à de beaux sels orange. M. *Scharling* suppose qu'il est composé de $C^{14} H^{8} Cl^{4} O^{2} + \ddot{\ddot{N}}$.

Le chloromichmyle est un corps indifférent, oléagineux, insoluble ou très-peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur il donne de l'acide chlorhydrique et laisse le corps résineux que M. *Scharling* a appelé résine de chloromichmyle. Il subit la même transformation, mais plus lentement, quand on le fait bouillir avec des

carbonates alcalins. Il régénère le nitrochloromichmyle et l'acide chloromichmylique sous l'influence de l'eau régale.

M. *Scharling* a signalé en outre qu'il a obtenu, par la distillation de l'acide benzoïque avec l'eau régale, un acide qui a la même composition et la même capacité de saturation que l'acide chloromichmylique et qui est en outre isomérique avec l'acide chlorosalicylique de M. *Piria*.

Ces expériences prouvent que ce sujet de recherches est aussi fertile que peu développé, et qu'il peut devenir d'un grand intérêt par des investigations plus étendues.

Acide lithénique dans l'urine des bestiaux. — M. *Brucke* (1) a remarqué que lorsqu'on évapore l'urine des bêtes à cornes, le vase dans lequel on opère l'évaporation se tapisse d'une couche grisâtre mince, qui échappe facilement à l'attention ; cette couche est de l'acide lithénique qu'il a recueilli ainsi dans l'urine de trois individus différents. M. *Fownes* (2) a fait la même observation.

Acide hippurique. — M. *Garrod* (3) a constaté l'exactitude des données qui ont été mentionnées dans le Rapport précédent, p. 323, à l'égard de la formation d'acide hippurique dans l'urine humaine, par la préhension d'acide benzoïque ; mais il n'a pas confirmé l'observation de M. *Ure*, qui avait prétendu que l'acide urique disparaissait de l'urine dans cette circonstance. MM. *Wœhler* et *Keller* (4) ont fait la même expérience ; et MM. *Erdmann* (5) et *Marchand* ont montré que la préhension d'acide cinnamique conduit au même résultat.

M. *Fownes* (6) a indiqué une méthode sûre pour enlever la matière colorante de l'acide hippurique ; elle consiste à dissoudre l'acide hippurique dans l'eau bouillante, à faire passer un courant de chlore dans la dissolution bouillante, jusqu'à ce qu'elle répande l'odeur du chlore, et à filtrer rapidement.

L'acide qui se dépose par le refroidissement est encore impur. On le dissout dans une lessive de carbonate alcalin, on traite la dissolution par du charbon animal pour achever de la décolorer, et l'on en précipite l'acide par l'acide chlorhydrique. L'ancienne méthode indiquée par M. *Liebig* paraît cependant être bien plus simple.

Kiestéine. — M. *Stark* (7) ainsi que MM. *Kane* et *Griffit* (8) ont fait quelques expériences sur la matière particulière qui se forme dans

(1) Journ. für pr. Chem., xxv, 254.
(2) Phil. Mag., xxi, 383.
(3) Ibid., xx, 501.
(4) Pogg. Ann., lvi, 638.
(5) Journ. für pr. Chem., xxvi, 491.
(6) Phil. Mag., xxi, 282.
(7) Pharm. centr. Blatt., 1842, p. 289.
(8) Ibid., 1843, p. 111.

l'urina gravidarum que le premier a appelée *gravidine*. Ces expériences montrent que c'est une matière albumineuse, mais on n'en peut rien conclure relativement à sa nature. La circonstance qu'elle ne se forme et ne se dépose de l'urine qu'au bout de quelques jours, semblerait indiquer qu'elle est un produit d'oxydation et qu'elle pourrait bien être de la bioxyprotéine ou plutôt la trioxyprotéine de M. *Mulder*. La seule chose que l'on sache positivement, c'est que l'urine fraîche se comporte avec les réactifs exactement comme de l'urine qui contient de l'albumine en dissolution.

MUCILAGE. — M. *Kemp* (1) a analysé sous la direction de M. *Liebig* le mucilage de la vésicule biliaire du bœuf. Il a recueilli le mucilage de la bile en filtrant celle-ci et a raclé avec une lame de platine celui qui est attaché sur la paroi interne de la vésicule, puis il l'a lavé avec de l'alcool hydraté pour enlever la bile et ensuite avec de l'éther pour en extraire la graisse. A l'état sec il avait une couleur vert-olive-foncé. (Le mucilage de la bile, à l'état de pureté, est jaunâtre et translucide, suivant mes expériences. Il paraît que celui-là renfermait de la cholépyrrhine qui devient verte par la dessiccation.) Il a laissé 10,05 à 10,02 p. 100 de cendre, dont on n'a pas déterminé les éléments. La partie combustible a donné à l'analyse (C = 75,82) :

	Trouvé.			Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	52,54	52,46	52,65	48	52,84
Hydrogène. . .	7,95	7,64	7,83	78	7,09
Nitrogène. . . .	14,35	14,46	14,84	12	15,40
Oxygène. . . / Soufre. . . .	25,18	25,44	25,08	17	24,67

La formule a été calculée dans la supposition que celle de la protéine est $C^{48} H^{72} N^{12} O^{14}$ et que le mucilage est composé de 1 at. de protéine combinée avec les éléments de 3 at. d'eau; or la formule prouve jusqu'à l'évidence que cette supposition est inexacte. Il est impossible dans une analyse de faire une erreur de ½ p. 100 dans l'hydrogène. Une erreur de 1 p. 100 dans le nitrogène est également plus considérable que celles qu'on tolère à l'ordinaire, surtout quand on détermine le nitrogène au moyen de l'ammoniaque formée, comme cela a eu lieu dans ce cas.

M. *Kemp* a signalé l'acide nitropicrique comme un excellent réactif pour indiquer la présence de mucilage, dans des dissolutions qui ne contiennent pas de corps congénères de la protéine, mais il a oublié d'indiquer en quoi consiste la réaction. — Dans un autre journal (2) il cite cependant qu'elle consiste à le précipiter de ses dissolutions; mais s'il n'a opéré que sur le mucilage de la vésicule biliaire, alors tous les acides partagent la supériorité de l'acide nitropicrique, et l'acide acétique la sur-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 115.
(2) Buchner's Repert. Z. R., XXVIII, 78.



passe même, car il ne précipite pas la protéine et les corps congénères.

M. *Kemp* a essayé de dissoudre le mucilage de la bile dans de l'eau dans un tube fermé à la lampe et chauffé dans un bain d'huile. A 120° il gonflait comme du caoutchouc dans de l'essence de térébenthine ; à 180° il communiquait une couleur jaune à la liqueur, et à 210° il se dissolvait rapidement, mais au lieu de maintenir la température entre 200° et 210°, comme l'ont fait ceux qui l'ont précédé dans ce genre d'expériences, M. *Kemp* a continué à élever la température jusqu'à ce qu'il eût cassé le tube, et, en même temps aussi, l'apppareil qui renfermait le bain d'huile.

LAIT. CHANGEMENT PRODUIT SUR LES GLOBULES DU LAIT QUAND ON BARATTE. — M. *Donné* (1) a remarqué que lorsqu'on presse fortement une goutte de lait entre deux lames de verre planes, et qu'on la regarde ensuite au microscope composé, on trouve que les globules sont crevés, que la graisse en est exprimée sous forme d'une gouttelette oblongue et que la capsule est roulée sur elle-même et forme un corps long et mince qui reste attaché au verre quand on sépare les lames. Cette observation confirme les données antérieures, savoir : que la graisse qui est contenue dans un liquide renfermant de la caséine ou de l'albumine dissoutes, s'entoure d'une capsule coagulée et forme des vésicules remplies de graisse, qui nagent dans le liquide sans se fondre ensemble. M. *Romanet* (2) a montré que par l'action de la baratte les capsules sont déchirées, que la graisse en sort, vient en contact et se rassemble pour former la motte de beurre. Il attribue l'acidification rapide du babeurre à l'influence de la graisse du beurre sur les matières dissoutes dans la liqueur, et qui était empêchée auparavant par les capsules qui contenaient la graisse, et en outre à l'augmentation de la surface en contact avec l'air dans la baratte.

GRAISSE DE BEURRE. — M. *Bromeis* (3) a fait sur la graisse de beurre une recherche très-exacte, qui a fourni des résultats d'une grande importance, parce qu'ils sont de nature à rectifier des données que nous possédions à cet égard. Il agita du beurre avec de l'eau à 80° jusqu'à ce que cette dernière n'en devînt plus laiteuse et que la dernière eau restât parfaitement claire ; il laissa alors refroidir la graisse jaune et transparente assez lentement pour que la graisse plus solide pût se déposer en grains, après quoi il exprima la graisse figée au moyen d'une presse hydraulique, pour en séparer la partie liquide. Pour plus de sûreté, il refondit cette graisse, la laissa refroidir lentement et l'exprima de nouveau au moyen de la presse. La graisse solide qu'il obtint de cette manière était dure, cassante et fondait à 36°. Il la fit dissoudre dans un mélange

(1) L'Institut, n° 459, p. 279.
(2) Ibid., n° 435, p. 151.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLII, 46.

formé de 2 p. d'alcool et 3 p. d'éther, d'où elle se déposa; il répéta la même opération une couple de fois sur la partie qui se déposait, en exprima ensuite fortement tout le liquide et le fit bouillir dans l'eau pure pour chasser l'alcool et l'éther. Après ce traitement, elle était pure et fondait à 48°. Elle était dure et cassante et ne présentait pas trace de cristallisation. Cette graisse est de la margarine, c'est-à-dire du margarate lipylique qui ne contient pas trace de stéarine.

Pour arriver à ce résultat il la saponifia et examina l'acide gras. Pendant la saponification, elle dégagea une odeur nauséabonde de beurre rance ou de vieux fromage qui prouvait que la butyrine n'était pas encore complètement éloignée. Quand la saponification fut terminée, il sépara l'acide gras et le fit bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, pour dissoudre les acides volatils du beurre.

Après ce traitement, M. *Bromeis* soumit l'acide à des cristallisations fractionnées dans l'alcool; il compara la première cristallisation avec les suivantes et surtout avec la dernière, parce que s'il était mélangé avec plusieurs acides, les proportions du mélange devaient varier dans les différentes cristallisations et produire, soit une différente forme cristalline, soit une composition différente, soit enfin des propriétés différentes, qui feraient découvrir le mélange; mais toutes ces cristallisations successives étaient parfaitement identiques. Il soumit aussi le sel sodique au même traitement, en le faisant bouillir avec une quantité d'alcool insuffisante pour le dissoudre et compara ensemble les portions qui s'étaient dissoutes successivement; toutes donnèrent le même résultat.

L'analyse de l'acide purifié de cette manière, a fourni (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	75,321	34	75,601
Hydrogène . . .	12,510	68	12,559
Oxygène	12,169	4	11,840

Il fit six analyses par combustion, dans lesquelles la quantité de carbone varia entre 74,87 et 75,45, et celle de l'hydrogène entre 12,56 et 12,72 p. 100.

Bien que l'analyse n'ait pas fourni une quantité de carbone aussi forte que l'exige le résultat du calcul, on voit évidemment que les nombres d'atomes indiqués plus haut et qui représentent la composition de l'acide hydraté, doivent être exacts, parce que lorsqu'on calcule les résultats de l'analyse et la formule, en partant d'un poids atomique exact pour le carbone, la quantité d'hydrogène obtenue dans une analyse faite avec soin est constamment un contrôle sûr pour l'exactitude de la formule, attendu que l'hydrogène est de tous les éléments celui qu'on peut déterminer avec le plus d'exactitude au moyen de l'analyse. Si l'on supposait 1 équivalent d'hydrogène de moins ou de plus on aurait les compositions suivantes :

	At.	Calculé.	At.	Calculé.
Carbone.	34	75,88	34	75,323
Hydrogène. . . .	66	12,24	70	12,881
Oxygène	4	11,88	4	11,796

Aucune analyse n'a donné aussi peu d'hydrogène que le premier calcul n'en suppose, et autant que le second. Quant au carbone, c'est une circonstance assez ordinaire aux analyses par combustion des acides gras d'en donner moins et cela tient à la difficulté de brûler complétement le dernier résidu.

Le sel argentique de l'acide margarique a été analysé et a conduit à la formule $\dot{A}g + C^{34} H^{66} O^3$, d'où il résulte que la formule de l'acide hydraté est $\dot{H} + C^{34} H^{66} O^3$.

L'analyse du sel argentique a donné 8,72 p. 100 d'hydrogène et 30,99 p. 100 d'oxyde argentique; d'après le calcul, il contient 8,729 p. 100 d'hydrogène et 30,77 p. 100 d'oxyde argentique, résultat qui constate jusqu'à l'évidence l'exactitude de la formule. Il a également analysé le sel plombique et le sel barytique. Le premier a fourni 30,10 d'oxyde plombique et 8,83 p. 100 d'hydrogène; le calcul donne 29,922 d'oxyde plombique et 8,856 p. 100 d'hydrogène. Le second a fourni 22,58 p. 100 de baryte et 9,52 d'hydrogène; le calcul donne 22,66 de baryte et 9,752 d'hydrogène. Enfin il a aussi analysé le margarate éthylique qui est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	76,00	38	76,555
Hydrogène . .	12,76	76	12,718
Oxygène . . .	11,24	4	10,727

La graisse solide du beurre est donc décidément la même espèce de margarine que celle qui est contenue dans la graisse animale en général.

En revanche, la partie plus fusible et liquide n'est pas la même élaïne que celle qui est contenue dans le suif; elle constitue une combinaison d'oxyde lipylique avec un acide gras liquide particulier, que *M. Bromeis* appelle butyroléique et qui n'a pas la même composition que l'acide oléique qu'on connaît.

Il saponifia la graisse liquide du beurre, sépara l'acide gras et fit bouillir ce dernier avec de l'eau pour enlever les acides gras volatils; il prépara ensuite le sel plombique, qu'il fit dissoudre dans l'éther pour en séparer le margarate plombique, qui ne s'y dissout pas.

Il décomposa le sel plombique, combina de nouveau l'acide avec l'oxyde plombique et soumit le sel une seconde fois au traitement par l'éther, pour être bien sûr d'avoir éloigné tout le margarate plombique. L'acide qu'on obtint, en séparant l'oxyde plombique au moyen de l'acide chlorhydrique, était liquide et jaunâtre. Redissous ensuite dans douze fois

son poids d'alcool et traité par du charbon animal il devint incolore comme de l'eau.

Les propriétés de cet acide n'ont pas encore été étudiées d'une manière complète. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther et produit avec les bases des sels qui sont généralement solubles dans l'éther.

Il a une grande tendance à absorber l'oxygène de l'air et à s'oxyder, sans donner lieu à de l'acide carbonique et paraît passer à un degré d'oxydation supérieur, analogue à ceux que donnent les autres acides gras sous l'influence de l'hyperoxyde plombique, et d'une douce chaleur, mais ces combinaisons plus oxydées auxquelles il donne lieu n'ont pas encore été isolées ni étudiées.

C'est cette circonstance qui fait qu'on ne peut pas obtenir l'acide butyroléique sans qu'il soit mélangé de ces produits d'oxydation, et qu'on ne peut pas le priver d'eau en le séchant à l'air. Aussi l'analyse de l'acide hydraté a-t-elle donné des résultats trop variables pour permettre de calculer la composition de l'acide, bien que ces nombres s'écartent suffisamment de la composition de l'acide oléique pour qu'on pût en conclure que ces acides sont réellement deux acides distincts.

Les analyses des sels de cet acide ont donné, en attendant, des résultats qui peuvent servir à en calculer la composition. Le sel barytique qui a été préparé par double décomposition du butyroléate ammonique avec le chlorure barytique, a donné dans quatre expériences entre 22,08 et 22,57 p. c. de baryte. L'analyse élémentaire a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	58,89	34	59,61
Hydrogène . .	8,89	60	8,73
Oxygène . . .	10,07	4	9,53
Baryte.	22,15	1	22,33

La quantité de carbone obtenue est trop faible, mais les autres éléments s'accordent assez bien avec la formule.

Dans le sel sodique il a trouvé 10,66 p. c. de soude; le calcul conduit à 10,31 p. c.

Il a analysé le butyroléate éthylique, qui est un liquide incolore assez fluide, doué d'une odeur et d'une saveur faibles, et l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	74,52	38	75,291
Hydrogène.	11,52	70	11,522
Oxygène.	13,96	4	13,387

Toutes ces analyses ont donné trop peu de carbone, mais, vu la propriété de l'acide, de s'oxyder à l'air, il ne sera guère possible de l'obtenir

sans qu'il contienne une certaine quantité de la partie plus oxydée, à moins qu'on ne réussisse plus tard à séparer les sels de l'acide plus oxydé de ceux de l'acide inaltéré.

Les analyses de l'acide hydraté ont donné toutes un excès d'hydrogène; les résultats de huit analyses variaient entre 11,58 et 12,57 p. c. d'hydrogène. M. *Bromeis* attribue cet excès à l'eau que l'acide retient opiniâtrément et qu'on ne peut pas enlever complétement au moyen de chlorure calcique, et il a essayé de le prouver en mélangeant un poids donné de l'acide avec de l'oxyde plombique pesé d'avance, et chauffant le mélange jusqu'à ce que l'acide se soit combiné avec l'oxyde plombique, qui chassait une quantité d'eau supérieure à celle qu'on devait obtenir d'après le calcul. Qu'il en soit ainsi ou non, cela n'explique point l'excès d'hydrogène, car l'eau ne contient que 11,09 p. c. d'hydrogène, et l'acide en renferme plus de 11,58 p. c. Par conséquent l'acide devrait donner d'autant moins d'hydrogène qu'il serait plus hydraté. S'il est composé suivant la formule indiquée plus haut, il contient :

	Atomes.	Calculé.
Carbone.	34	14,226
Hydrogène. . . .	62	11,246
Oxygène.	5	14,531

$= \dot{H} + C^{34} H^{60} O^{4}$. C'est précisément parce que l'acide que M. *Bromeis* a préparé avec tant de soin pour se mettre à l'abri de l'influence de l'air, contenait un si grand excès d'hydrogène, que l'on est encore loin d'avoir des données certaines sur sa composition, et je me permets, à cette occasion, d'engager l'auteur distingué qui a découvert cet acide, de ne pas abandonner ses expériences avant d'avoir éclairci tous les doutes à cet égard.

Acide butyrique. — L'analyse de l'acide butyrique de M. *Chevreul* l'avait conduit, comme on sait, à la formule $C^{8} H^{11} O^{3}$; M. *Bromeis* a soumis cet acide à une nouvelle analyse, dans le but de décider s'il contient 10 ou 12 at. d'hydrogène. Il a choisi pour cela le sel barytique, dont l'analyse lui a fourni (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	31,021	8	31,094
Hydrogène . . .	4,002	12	3,874
Oxygène.	15,597	3	15,522
Baryte.	49,380	1	49,510

Il est donc évident que l'acide butyrique anhydre est $C^{8} H^{12} O^{3}$ et que l'acide liquide est $\dot{H} + C^{8} H^{12} O^{3}$.

M. *Bromeïs*, en déterminant les quantités différentes d'acide margarique, d'acide butyroléique et d'acide butyrique qu'il a retirées de la

graisse de beurre, est arrivé pour le beurre à la composition suivante :

Margarine.	68
Butyrélaïne. . . .	30
Butyrine..	2

On ne peut cependant point admettre que les quantités relatives de ces graisses ne soient pas variables, elles varient au contraire évidemment suivant la nourriture et d'autres circonstances qui influent sur la vache à lait.

ALLANTOÏNE. — M. *Pelouze* (1) a communiqué quelques expériences sur l'allantoïne. Quand on la traite par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique, elle se convertit en urée et en un acide particulier que M. *Pelouze* a appelé *acide allanturique*. Lorsqu'on évapore à siccité la dissolution dans l'acide nitrique et qu'on reprend le résidu par l'alcool, ce dernier dissout l'urée et du nitrate ammonique et laisse l'acide allanturique insoluble. Cet acide est composé de $C^{10} H^{14} N^{8} O^{9}$. Il résulte de la réaction de l'acide nitrique sur 3 at. d'allantoïne et 4 at. d'eau, qui donnent lieu à 2 at. d'urée et à 2 at. d'acide allanturique, comme l'indiquent les formules suivantes :

$$
\begin{array}{lcl}
\text{3 at. d'allantoïne } (C^8 H^{12} N^8 O^6) + 4 \dot{H} & = & 24\,C + 44\,H + 24\,N + 22\,O \\
\text{2 at. d'urée. . . . .} & = & 4\,C + 16\,H + 8\,N + 4\,O \\
\text{2 at. d'acide allanturique. .} & = & 20\,C + 28\,H + 16\,N + 18\,O \\
\hline
 & = & 24\,C + 44\,H + 24\,N + 22\,O
\end{array}
$$

On peut aussi considérer cet acide comme une combinaison de 2 at. d'acide lithénique (qui est $C^5 H^4 N^4 O^3$) avec 3 at. d'eau.

L'acide allanturique n'est pas volatil, il se décompose par la distillation sèche, et produit de l'acide cyanhydrique. Il attire l'humidité de l'air, se dissout bien dans l'eau et a une saveur acide faible.

M *Chr. Gmelin* a préparé cet acide avant M. *Pelouze*, mais il n'en avait point décrit les propriétés et ne lui avait pas donné de nom. Suivant M. *Pelouze*, on l'obtient aussi bien en traitant l'acide lithénique que l'allantoïne par un excès d'hyperoxyde plombique, par le chlore ou par l'acide nitrique. L'hyperoxyde plombique convertit l'allantoïne, même à froid, en acide allanturique et urée. Quand on chauffe l'allantoïne dans de l'eau sous une pression élevée, elle donne lieu à de l'acide allanturique et à du carbonate ammonique. Il faut espérer que ce chimiste distingué n'abandonnera pas ce sujet sans l'avoir complétement exploité.

PRODUITS MORBIDES ; RANULA. — M. *L. Gmelin* (2) a examiné une

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 70.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 301.

liqueur d'une ranula (comp. le Rapp. 1841, p. 275). Elle était visqueuse comme du mucilage et renfermait 97,34 p. c. d'eau, 2,02 p. c. d'une albumine qui ressemblait plutôt à un mucilage gonflé qu'à de l'albumine, une trace de graisse, du sel marin et des matières extractives dont une partie était soluble dans l'eau seulement, et l'autre dans l'alcool et dans l'eau, formant ensemble 0,64 p. c. Cette liqueur était par conséquent très-différente de la salive.

Calcul goutteux. — M. *Marchand* (1) a analysé un calcul goutteux qui s'était formé dans l'articulation du genou, et l'a trouvé composé de :

Lithénate sodique.	34,20
Lithénate calcique.	2,12
Carbonate ammonique. . .	7,86
Sel-marin.	14,12
Matières animales	32,33
Eau.	6,80
Perte.	2,57

Polype dans le vagin. — M. *Girardin* (2) a examiné un polype extrait d'un vagin par une opération chirurgicale. Il se comportait en tout point comme de la fibrine.

Pus. — MM. *Lehmann* (3) et *Messerschmidt* ont communiqué une recherche sur le pus. Ils ont examiné au microscope les modifications qu'éprouvent le pus et les globules qu'il contient, sous l'influence de différents réactifs, dans le but d'arriver à une connaissance plus exacte sur la constitution et la nature chimique du pus. Ce travail signale en même temps plusieurs faits très-importants sur d'autres phénomènes de chimie animale, mais qui ne sont pas de nature à pouvoir être rendus par un extrait aussi bref que celui que comporte cet ouvrage. Les auteurs ont annoncé qu'ils communiqueraient dans la suite sur le pus des recherches chimiques plus détaillées, dont celle-ci n'est qu'un préliminaire et sur lesquelles nous pourrons revenir en temps et lieu.

Matières animales. — Huile de foie de raja clavata et raja batis. — MM. *Girardin* (4) et *Preissier* ont fait quelques expériences sur l'huile de foie de raja clavata et raja batis. Cette huile est claire, d'un jaune pâle ; l'odeur rappelle celle de l'huile de baleine ; la pesanteur spécifique est 0,928. Elle est parfaitement neutre. Exposée à l'air, elle dépose une graisse plus solide qui cesse de se former au bout de

(1) Journ. für pr. Chem., xxvi, 95.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., ii, 376.
(3) Journ. für pr. Chem., xxvi, 155.
(4) Ibid., 399.

peu de temps, et alors elle reste transparente après la filtration. L'alcool n'en dissout à 10° que 1 $^1/_2$ p. 100 de son poids. L'éther en dissout 88 p. 100 à l'aide de l'ébullition, mais la majeure partie se dépose par le refroidissement. Le chlore gazeux n'exerce qu'une faible action sur elle; l'huile conserve sa couleur et l'odeur, mais elle dépose une plus forte proportion de la graisse solide. La potasse la saponifie facilement. Cette huile renferme sur 1 litre 0,18 grammes d'iodure potassique qu'on ne peut extraire qu'en détruisant le savon par la chaleur, et reprenant le résidu par l'alcool qui dissout l'iodure. M. *Marchand* a retiré 0,165 grammes d'iodure potassique de 1 litre d'huile de foie de Bergen.

Huile de foie des différentes espèces du genre Gadus. — M. *de Jongh* (1) a fait, dans le laboratoire de M. *Mulder*, une recherche approfondie de l'huile de foie dite de Bergen. Cette huile se tire des différentes espèces de *gadus* (morrhua, molva, carbonarius, callarias, pollachius et merlangius). La morue en fournit le plus et la meilleure, puis vient le g. carbonarius et ensuite le g. pollachius, qu'on pêche en moins grande quantité, bien qu'il contienne beaucoup d'huile.

On ne retire l'huile que du foie, qu'on entasse dans ce but dans des cuves. Elle s'en sépare peu à peu et vient occuper la partie supérieure, où on la recueille ; on appelle cette huile *huile de foie blanche* (ol. jecoris aselli flavum), en opposition avec l'*huile de foie brune* (ol. jecoris aselli subfuscum), qui est celle qui se sépare plus tard, quand on laisse les foies dans la cuve après en avoir retiré la première, et qu'on recueille séparément. On fait ensuite bouillir les foies avec de l'eau, qui sépare une nouvelle quantité d'huile qui vient surnager sur l'eau, et qu'on appelle *huile de foie noire* (ol. j. a. f. nigrum). M. *de Jongh* a analysé toutes ces différentes sortes d'huiles, qu'il a reçues directement de Bergen.

Il commençait par traiter l'huile par l'eau pour en extraire toutes les parties solubles dans l'eau, qui se composent principalement, d'après l'analyse, des éléments de la bile, ensuite il saponifiait l'huile et examinait séparément les acides gras et la glycérine, ainsi que les autres matières qui se séparaient dans cette opération.

Il déterminait le soufre et le phosphore en détruisant l'huile au moyen de l'acide nitrique; pour cela, il fallait n'introduire dans l'acide que de très-petites portions d'huile à la fois et laisser refroidir la liqueur avant de rajouter une nouvelle portion d'huile : de sorte que l'opération durait dix à douze jours. Quant aux autres détails, très-intéressants du reste, de ce beau travail analytique, je dois renvoyer au mémoire original.

(1) Scheik. Onderzoek., 4° St., p. 337.

Le tableau suivant comprend les résultats centésimaux de ces analyses :

	100 p. d'huile de foie contiennent :		
	Noire.	Brune.	Blanche.
Acide oléique, gaduine et deux autres matières non étudiées	69,78500	71,75700	74,03500
Acide margarique	16,14500	15,42100	11,75700
Glycérine	9,71100	9,07500	10,17700
Acide butyrique	0,15875	—	0,07436
Acide acétique	0,12506	—	0,04571
Acide fellinique et acide cholinique, souillés d'un peu de graisse	0,29900	0,06200	0,04500
Bilifulvine et acide bilifellinique, et quelques matières incertaines	0,87600	0,44500	0,26500
Matière particulière soluble dans l'alcool à 50°	0,05800	0,01500	0,00600
Matière insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther	0,00500	0,00200	0,00100
Iode	0,02930	0,04060	0,03740
Chlore et un peu de brome	0,08400	0,15880	0,14880
Acide phosphorique	0,05365	0,07890	0,09135
Acide sulfurique	0,01010	0,08595	0,07100
Phosphore	0,00754	0,01156	0,02125
Chaux	0,08170	0,16780	0,15150
Magnésie	0,00580	0,01250	0,00880
Soude	0,01790	0,06810	0,05840
Perte	2,56900	2,60519	3,00943

L'huile de foie noire renfermait en outre une trace d'oxyde ferrique.

La couleur brune de l'huile est due à une matière qui est contenue dans les trois huiles, mais qui est jaune en commençant et qui prend une couleur brune de plus en plus foncée sous l'influence de l'air. Cette matière accompagne l'acide oléique dans sa combinaison avec l'oxyde plombique, quand on le sépare du margarate plombique par l'éther. Lorsqu'on décompose ensuite l'oléate plombique au moyen de l'acide sulfurique, on obtient un acide oléique d'un brun-foncé presque noir, qui ne perd cette couleur que par plusieurs traitements de sa dissolution alcoolique par le charbon animal ; il prend ainsi une couleur jaune qui devient brune de nouveau quand on évapore l'acide oléique libre. Cette opération prouve que l'acide oléique contient une matière qui devient brune à l'air, et dont la partie altérée se fixe sur le charbon animal.

Pour se rendre compte de la nature de cette matière, M. *de Jongh* satura l'acide oléique avec une lessive de soude assez concentrée pour

que l'oléate sodique restât sans se dissoudre dans la liqueur, qui, après la filtration, avait une couleur brun-foncé.

Une addition d'acide sulfurique, qui satura la dissolution alcaline, précipita cette matière en forme de flocons brun-jaunâtre qui vinrent surnager à la surface ; on les jeta sur un filtre, on les lava et on les reprit par de l'alcool de 0,87 D ; après l'évaporation de ce dernier, ils restèrent sous forme d'un résidu amorphe. Ce résidu, séché à 100°, est d'un noir-brun ; les parties les plus minces laissent pénétrer une lumière brun-rouge ; il a l'odeur de l'huile, se laisse enflammer, brûle avec une flamme claire et laisse un charbon très-difficile à brûler. A l'état humide il est mou, et à l'état sec il est dur, friable, et donne une poudre brun-rouge. Cette poudre est insoluble dans l'eau et ne se dissout pas sans résidu dans l'alcool ni dans l'éther ; les dissolutions sont brunes et le résidu qu'elles laissent, après l'évaporation à siccité et la dessiccation à 100°, ne se redissout plus complétement dans l'alcool. Chaque nouvelle dissolution laissait après l'évaporation un résidu qui ne se redissolvait pas. Après avoir répété ce traitement onze fois de suite, on obtint un résidu entièrement soluble dans l'alcool, mais considérablement plus faible que le premier, et qui avait acquis une nature oléagineuse.

Il reprit ensuite le corps brun par l'alcool, évapora à siccité, ajouta de nouveau de l'alcool pour séparer la partie insoluble, répéta quatre fois cette opération et précipita la cinquième dissolution par une dissolution alcoolique d'acétate plombique. La liqueur-mère du précipité avait une couleur jaune et contenait des combinaisons d'acide oléique et de quelques autres matières avec l'oxyde plombique, mais qui étaient en trop faible quantité pour pouvoir être étudiées.

GADUINE. — Il décomposa le précipité bien lavé par du carbonate sodique, sépara le carbonate par la filtration, précipita la dissolution par de l'acide sulfurique étendu et recueillit le précipité floconneux brun sur un filtre, le lava convenablement et le sécha. C'est cette substance que M. *de Jongh* appelle *gaduine ;* elle est d'un brun foncé, inodore, insipide ; elle brûle avec une flamme claire qui répand au premier moment une odeur d'acide acétique et ensuite une odeur analogue à l'huile, et laisse une trace de cendre. Soumise à la distillation sèche, elle ne donne pas trace d'ammoniaque. On n'a pas mentionné si elle a une réaction acide sur le tournesol. Elle est insoluble dans l'eau ; l'alcool de 0,87 D la dissout ainsi que l'éther, mais après la dessiccation elle laisse toujours un résidu qui ne se redissout pas complétement. Elle est dure et se laisse casser en morceaux brillants et translucides qui donnent une poudre d'un brun rouge. Les acides étendus ne la dissolvent pas. L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide de la chaleur et prend une couleur rouge de sang ; l'eau la précipite de cette

dissolution, ainsi que les alcalis ajoutés en quantité convenable pour saturer exactement l'acide. Elle ne se dissout pas dans l'acide nitrique à une chaleur modérée. Le chlore gazeux la décolore quand elle est à l'état de poudre fine et en suspension dans l'eau. Les alcalis la dissolvent et se colorent en jaune-rougeâtre.

D'après l'analyse, elle est composée de (C = 75,12) :

	Trouvé.	Atomes.	Calcul.
Carbone....	68,456	35	68,896
Hydrogène. .	7,506	46	7,521
Oxygène. . .	24,038	9	23,583

Trois analyses de sel plombique, préparé au moyen des trois espèces d'huiles, et une analyse du sel argentique, ont conduit à la formule $\dot{R} + C^{35} H^{44} O^{8}$, dans laquelle $\dot{R}$ représente l'oxyde métallique : d'où il résulte que la formule de la gaduine est $\dot{H} + C^{35} H^{44} O^{8}$.

La matière brune, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'on obtient en évaporant à siccité les dissolutions de la gaduine et séchant le résidu à 100°, est d'un brun-foncé presque noir ; elle est brillante ; elle donne une poudre brun-rouge, et brûle avec une flamme qui répand d'abord l'odeur d'acide acétique, et ensuite celle de l'huile de poisson comme la gaduine. Elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans les acides ; l'acide sulfurique bouillant la convertit en une poudre d'un noir de charbon. L'acide concentré la dissout à l'aide de la chaleur, et l'eau la précipite de cette dissolution en forme de flocons. Elle se combine avec les alcalis et donne des dissolutions d'un brun rouge.

L'analyse de cette matière, séchée à 110°, a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone....	65,43	39	65,774
Hydrogène . .	7,04	52	7,285
Oxygène....	27,50	12	26,941

Une autre analyse a donné 7,09 p. 100 d'hydrogène.

Il est donc évident que le résultat du calcul ne s'accorde pas avec celui de l'analyse, car, dans une analyse bien faite, une erreur de $\frac{1}{4}$ p. 100 d'hydrogène ne doit pas être tolérée.

M. *de Jongh* n'a pas essayé d'analyser l'une des combinaisons de ce corps avec des bases, qu'on aurait pu préparer bien facilement au moyen de la combinaison saturée de ce corps avec l'ammoniaque.

Quand on chauffe ce corps à 140°, il dégage des vapeurs acides qui rougissent le papier de tournesol ; et le résidu qui a été analysé possède, suivant les calculs, exactement la même composition que la gaduine, savoir : $C^{35} H^{46} O^{9}$. Mais l'analyse a aussi donné une quantité

d'hydrogène trop faible de 1/4 p. 100 pour s'accorder avec cette formule.

M. *de Jongh*, qui n'a point fait attention à cette différence, a émis la supposition que le corps brun insoluble dans l'alcool perd 1 at. d'acide acétique anhydre quand on le chauffe à 140° ; en effet,

$$
\begin{array}{rl}
\text{1 at. de gaduine} & = 35C + 46H + 9O \\
\text{et 1 at. d'acide acétique} & = 4C + 6H + 3O \\
\hline
\text{Font ensemble} & = 39C + 52H + 12O
\end{array}
$$

Mais il y a deux objections à faire contre cette opinion : 1° qu'elle ne s'accorde pas avec l'analyse, et 2° que l'acide acétique anhydre ne peut pas quitter la combinaison sans être combiné avec de l'eau, ou bien sans donner lieu à quelque modification dans le résidu, en vertu de sa décomposition en d'autres produits, tels qu'en acide carbonique ou acétone.

Le mémoire, du reste, ne mentionne pas si le résidu chauffé à 140° possédait les propriétés de la gaduine. Je me suis arrêté particulièrement à cette substance parce que j'estime qu'elle mérite toute attention. Quand j'ai lu les expériences dont je viens de rendre compte, j'ai été frappé de l'analogie de ces réactions avec celles de l'acide bilifulvique de la bile, et je suis porté à croire que la gaduine de M. *de Jongh* est l'acide bilifulvique primitif, et que le corps brun-rouge insoluble dans l'alcool et dans l'eau, que j'ai séparé de la bilifulvine par de longues et nombreuses opérations, n'est autre chose que la matière brune à laquelle la gaduine donne lieu par une succession d'évaporations et de dissolutions. Il est fort à désirer pour la science que ce chimiste de mérite entreprenne, de ce nouveau point de vue, une recherche exacte sur cette matière.

M. *de Jongh* a trouvé que les acides volatils de l'huile de foie étaient de l'acide butyrique et de l'acide acétique. Il a séparé les acides volatils de la manière ordinaire par la distillation ; après la saponification de la graisse, il a saturé le produit de la distillation avec de la baryte et évaporé à siccité ; l'un des sels se dissolvait dans l'alcool anhydre, et l'autre ne s'y dissolvait pas. Le premier a été soumis à deux analyses élémentaires, dont les résultats s'accordaient avec la formule $\dot{Ba} + C^{8} H^{12} O^{3} + \dot{H}$, et l'analyse d'un sel barytique acide a conduit à la formule $\dot{Ba} + 2C^{8} H^{12} O^{3} + 6\dot{H}$. Quant au sel insoluble dans l'alcool, il a trouvé qu'il possédait la même composition et les mêmes propriétés que l'acétate barytique. M. *de Jongh* suppose que l'on pourrait séparer de la même manière l'acide de l'huile de dauphin en acide butyrique et acide acétique ; cette supposition peut bien être prématurée. L'exactitude des données de M. *Chevreul* est une chose reconnue : or, il a trouvé, d'a-

près l'ancien poids atomique du carbone, que l'acide phocénique contient 65 p. 100 de carbone; l'acide butyrique, d'après le même poids atomique, en renferme 62 p. 100 et l'acide acétique 47 p. 100 seulement, de sorte qu'un mélange de ces deux acides en renferme encore moins que l'acide butyrique seul. L'acide phocénique et l'acide butyrique présentent du reste une si grande analogie, qu'il serait convenable de soumettre le premier à un nouvel examen, et de choisir dans ce but celui de l'huile de delphinus globiceps.

La présence de l'acide acétique dans la graisse de l'huile de foie, sous une forme qui ne permet pas de l'extraire au moyen de l'eau, est remarquable parce qu'elle tend à faire croire qu'il y est contenu sous la forme d'une graisse particulière qui serait de l'acétate lipylique.

ACIDE LITHOFELLINIQUE. — M. *Hankel* (1) et M. *Heumann* (2) ont montré que l'acide lithofellinique est dû à des bézoards, dont il constitue la principale partie, et que les concrétions que M. *Gœbel* et M. *Wœhler* ont analysées étaient probablement aussi des bézoards, autant qu'on en peut juger d'après la description. Ces bézoards sont des concrétions qui se forment dans les intestins. M. *Hankel* a trouvé dans deux de ces concrétions qu'il a examinées un noyau formé d'une graine qui paraissait être une graine d'acacia. On ne peut donc point les considérer comme des calculs biliaires. M. *Hankel* propose en conséquence de changer le nom de l'acide, et d'appeler ce dernier *acide bézoardique*, dénomination que je trouve très-bien appropriée, quand bien même ces calculs se formeraient aux dépens des éléments de la bile pendant que cette dernière traverse les intestins; cette supposition paraît du reste assez probable, vu la grande analogie que présente cet acide avec les acides résineux qui résultent des métamorphoses de la bile.

CÉTINE. — M. *Lawrence Smith* (3) a communiqué un très-beau travail sur la cétine (spermaceti parfaitement purifié), qui paraît avoir une composition beaucoup plus simple qu'on ne le supposait. D'après les expériences de MM. *Chevreul* et *Dumas*, on admettait que la cétine était du margarate et de l'oléate d'éthal. Les expériences de M. *Smith* ont montré qu'elle ne renferme ni l'un ni l'autre de ces acides, mais que l'éthal y est combiné avec un seul acide, qui n'est pas de l'acide margarique, bien qu'il lui ressemble sous beaucoup de rapports. Quand la cétine est parfaitement pure, elle ne donne pas trace d'acide gras liquide par la saponification, et elle ne produit ni acide gras ni acroléine par la distillation.

(1) Pogg. Ann., LV, 481.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 303.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 40.

Je passe sous silence les détails de ses expériences, qui en somme reposent sur les méthodes suivies par M. *Chevreul* pour purifier la cétine, et par M. *Dumas* pour séparer les éléments de la cétine. M. *Smith* a appelé l'acide gras contenu dans la cétine *acide éthalique*. Nous le désignerons dans ce qui suit par *acide cétinique*, nom qui indique son origine.

L'acide cétinique, purifié par la cristallisation dans l'alcool chaud, possède les propriétés suivantes : il cristallise en petites aiguilles déliées qui sont réunies en forme de mousse ou en masse analogue à des choux-fleurs ; il fond à 55° et cristallise par le refroidissement en formant des groupes d'aiguilles concentriques, incolores, translucides et douées d'un éclat cireux. Il passe à la distillation sans s'altérer. Il se dissout en toutes proportions à 50° dans de l'alcool de 0,820 et cristallise par le refroidissement. La dissolution rougit fortement le papier de tournesol. L'éther le dissout très-facilement ; aussi n'y cristallise-t-il que confusément.

Il a analysé soit l'acide cristallisé, soit le sel argentique, et a obtenu le résultat suivant ($\dot{C} = 75,12$) :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	74,81	32	75,045
Hydrogène. .	12,47	64	12,467
Oxygène. . .	12,72	4	12,488

$= \dot{H} + C^{32} H^{62} O^3$. Poids atomique $= 3203,19$. Le sel argentique a fourni 31,77 p. 100 d'oxyde argentique ; d'après le calcul, il doit en renfermer 31,95 p. 100. Il serait inutile de reproduire ici les résultats numériques de l'analyse élémentaire de sel, qui s'accordent bien avec la formule.

L'analyse élémentaire de la cétine a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	80,175	64	80,04
Hydrogène. . .	13,230	128	12,30
Oxygène. . . .	6,597	4	6,66

La cétine est donc composée de :

1 at. d'acide cétinique. . . .	$= 32\,C + 62\,H + 3\,O$
1 at. d'éthal anhydre.	$= 32\,C + 66\,H + O$
1 at. de cétinate d'éthal. . .	$= 64\,C + 128\,H + 4\,O$

Quand on soumet la cétine à la distillation à la température de 360°, elle passe lentement dans le récipient. Le produit de la distillation fond à une température plus élevée que la cétine et a une réaction acide ;

il est composé d'acide cétinique hydraté mélangé avec du cétène ($= C^{32} H^{64}$).

Le cétène est une huile volatile qu'on obtient ordinairement par la distillation de l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre (*voy.* Rapport 1836, p. 377, Éd. S.); ce dernier enlève à 1 at. d'éthal hydraté, qui est $C^{32} H^{68} O^2$, 2 atomes d'eau qui se combinent avec l'acide phosphorique, et $C^{32} H^{64}$ passe à la distillation, exactement comme quand on distille du sulfate éthylico-potassique, $C^4 H^8$ passe à la distillation et laisse 1 at. d'eau en combinaison avec l'acide sulfurique. L'acide cétinique anhydre exerce, dans la distillation de la cétine, la même action sur la base qui est combinée avec lui; l'acide se combine avec 1 at. d'eau pour former de l'acide hydraté, et donne naissance au cétène, qui passe à la distillation avec l'acide.

Ce résultat si simple et si beau, et qui s'accorde si bien avec l'idée que la cétine est du cétinate d'éthal, a conduit M. *Smith* à une opinion tout à fait opposée. Il n'admet pas que la cétine contienne de l'acide cétinique et de l'éthal, mais il envisage ces deux corps comme des produits de métamorphoses engendrés par la réaction de l'alcali, tout comme l'acide cétinique hydraté et le cétène sont des produits de métamorphose engendrés sous l'influence de la chaleur. Ceci est exact, en ce sens que ni l'acide cétinique hydraté ni l'éthal hydraté ne se trouvent sous cette forme dans la cétine, mais il prétend que ces corps n'y sont pas non plus contenus à l'état anhydre.

Les preuves qu'il cite en faveur de son opinion ne sont pas assez concluantes pour que je les reproduise ici.

L'acide cétinique n'est point, du reste, un acide nouveau : il a été préparé auparavant par M. *Dumas* (Rapport 1841, p. 279), qui l'a obtenu en chauffant fortement de l'éthal mélangé avec de la chaux potassée; la composition qu'il en a indiquée était exacte, et il l'a aussi appelé acide éthalique. L'éthal hydraté, $C^{32} H^{68} O^2$, perd dans cette réaction 6 at. d'hydrogène et décompose 1 at. d'eau; 8 at. d'hydrogène se dégagent, et il reste $C^{32} H^{62} O^3$ combiné avec la potasse.

L'analogie que présente la composition centésimale de cet acide avec celle de l'acide margarique, m'avait porté à croire, ainsi que je l'ai dit plus haut, que cet acide était de l'acide margarique, mais cette idée est inexacte d'après ce que nous venons de voir.

M. *Smith* a exposé la cétine à l'action de l'acide nitrique bouillant et a continué l'ébullition, tant que l'acide nitrique en était décomposé. Le produit final de cette réaction était un acide cristallisé, dont la composition et les propriétés coïncidaient exactement avec celle de l'acide adipique (Rapport 1841, p. 136).

M. *Stenhouse* (1) a aussi fait quelques analyses élémentaires de la cé-

(1) Phil. Mag., xx, 271.

tine, mais il paraît qu'il n'a pas réussi à brûler complétement tout le charbon, et il a constamment obtenu plus de 13 p. 100 d'hydrogène.

ÉTHAL. — Il a, en outre, analysé l'éthal et a aussi obtenu des résultats variables, mais qui s'accordent cependant avec la formule calculée d'après les analyses de M. *Chevreul* et de M. *Dumas*, savoir : $C^{32} H^{68} O^2$.

On sait, d'après les recherches de M. *Dumas*, que ce chimiste admet que l'éthal est la base du spermacéti, combinée avec 1 at. d'eau, $= C^{32} H^{66} O + \dot{H}$. Mais l'éthal n'est point cette base, et cela pour la même raison que la glycérine n'est pas l'hydrate d'oxyde lipylique et que l'alcool n'est pas l'hydrate d'oxyde éthylique. La base de la cétine est un corps particulier qui n'a pas encore été préparé à l'état isolé, et l'éthal est un autre corps particulier, gras, neutre, qui ne se combine pas avec les acides et dont on ne peut pas séparer l'eau combinée au moyen d'autres oxydes Ainsi, pour éloigner toute confusion dans les idées et, par analogie avec ce qui a été dit plus haut, p. 235, à l'égard des bases des corps gras, nous désignerons, conformément aux dénominations dérivées du grec, méthyle, ényle, lipyle, et avec M. *Liebig*, le radical de la base de la cétine $= C^{32} H^{66}$ par *cétyle*, de χητος, cetus, et la base elle-même par *oxyde cétylique* $C^{32} H^{66} O$. Dès lors le nom scientifique de la cétine devient *cétinate d'oxyde cétylique* ou *cètinate cétylique*. Quand on sépare l'oxyde cétylique de l'acide au moyen de l'hydrate potassique, les éléments de 1 at. d'eau se combinent avec 1 at. de l'oxyde et forment $C^{32} H^{68} O^2$, qui est l'éthal, d'une manière analogue à l'oxyde éthylique, $C^4 H^{10} O$, qui, au moment où il est mis en liberté, se combine avec les éléments de 1 at. d'eau pour former $C^4 H^{12} O^2$, qui est l'alcool. C'est cette raison qui a engagé M. *Dumas* à envisager l'ethal comme un alcool.

ÉTHAL ET SULFIDE CARBONIQUE. — Une nouvelle preuve intéressante de l'analogie de l'éthal avec l'alcool a été signalée par MM. *de La Provostaye* (1) et *Desains*, qui ont montré que l'éthal se comporte avec le sulfide carbonique et la potasse exactement comme l'alcool dans les xanthates décrits par M. *Zeise*. Quand on dissout de l'éthal dans le sulfide carbonique jusqu'à saturation, on obtient un liquide transparent et incolore. Projette-t-on de l'hydrate potassique dans ce liquide, la réaction commence immédiatement et est terminée au bout de quelques heures. Les proportions n'ont pas été indiquées. On mélange la bouillie qui en résulte avec 3 à 4 fois son volume d'alcool, et on chauffe le tout dans un vase fermé, en ayant soin que la liqueur n'entre pas en ébullition. On décante la dissolution claire qui surnage sur un liquide alcalin, pesant, épais, rouge-brun, et qui n'a pas encore été examinée; et elle dépose par le refroidissement un sel sous forme de paillettes légères qu'on lave, pour enlever l'eau-mère, d'abord avec de l'alcool froid, puis avec de l'éther,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., VI, 49?.

et qu'on soumet ensuite à de nouvelles cristallisations dans une petite quantité d'alcool anhydre bouillant.

Le sel, préparé de cette manière, a été analysé avec beaucoup de soin et a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	57,00	54	57,18
Hydrogène. .	9,29	64	9,26
Soufre.	18,04	4	18,04
Oxygène. . .	2,51	1	2,23
Potasse. . . .	13,56	1	13,29

Il est donc composé de $\dot{K}\ddot{C} + C^{32}H^{64}O\ddot{C}$; et si l'on remplace dans cette formule l'oxyde cétylique par l'oxyde éthylique, on a le xanthate potassique de M. *Zeise*.

Le sulfo-carbonate cétylico-potassique est blanc, insipide, inodore, gras au toucher, très-peu soluble dans l'alcool froid et fortement hygroscopique. Cependant l'eau ne l'humecte que lentement, mais elle le décompose et en sépare de l'éthal d'une couleur rougeâtre, qui passe ensuite au blanc. Quand on le chauffe il répand d'abord une odeur d'oignon, puis celle de sulfide carbonique, et enfin celle de l'éthal. Il brûle avec flamme et laisse un résidu charbonneux qui contient du sulfure potassique. La dissolution alcoolique de ce sel a une couleur faiblement jaunâtre ; elle produit, avec les sels terreux et les sels métalliques, des précipités qui ressemblent aux xanthates correspondants; mais elle ne précipite pas, ainsi que le sulfo-carbonate éthylico potassique, le sulfate zincique. Quand on le mélange avec un acide, ce dernier se combine avec la potasse, et l'éthal se sépare du sulfide carbonique et devient libre.

Si au lieu d'hydrate potassique on projette de l'hydrate barytique en poudre dans une dissolution d'éthal dans le sulfide carbonique, on obtient un sel barytique correspondant gélatineux.

L'acétate plombique donne un précipité blanc volumineux, qui noircit peu à peu au bout d'un jour ou deux. Les sels de l'étain donnent des précipités blancs gélatineux. Le chlorure mercurique produit un précipité blanc qui ne tarde pas à jaunir et à s'altérer. Le nitrate argentique donne un précipité d'un beau jaune, qui devient rapidement brun et noir, même dans l'obscurité.

Ces combinaisons ressemblent par conséquent aux xanthates, mais elles sont beaucoup moins stables.

CÉTINE ET ACIDE NITRIQUE. — M. *Radcliff* (1) a fait des expériences, dans le laboratoire de M. *Liebig*, sur l'influence qu'exerce l'acide nitrique sur la cétine. Il a trouvé que la décomposition du blanc de ba-

(1) Ann. der Chem. und der Pharm., XLIII, 349.

leine s'opère tranquillement et d'une manière sûre quand on chauffe ce dernier, dans de l'acide nitrique de force moyenne, à une température suffisante pour le maintenir en fusion, mais sans chauffer à l'ébullition.

L'acide nitrique ne passe point à la distillation ; il ne passe que de l'eau mélangée avec un acide volatil huileux, dont il n'a pas obtenu une quantité suffisante pour l'analyser ; mais il suppose que cet acide est de l'acide énanthylique (acide azoléique). Le blanc de baleine se modifie sensiblement, mais ne se dissout pas. Quand la réaction a duré quelques jours, l'acide liquide renferme de l'acide succinique qu'on peut obtenir à l'état cristallisé par l'évaporation de l'acide. Lorsque l'acide succinique est entièrement séparé, la liqueur-mère concentrée dépose une quantité notable d'un acide, en grains cristallins, qui est de l'acide pimélique.

Quand on prolonge la réaction de l'acide nitrique, on obtient un autre acide très-soluble dans l'eau, et qui cristallise en masses transparentes analogues à des choux-fleurs. Cet acide, d'après l'analyse, est composé de $C^6 H^{10} O^4$, et sature 1 at. d'oxyde argentique ; mais la fin de cette recherche n'a point encore été publiée.

Mucilage météorique. — M. *Mulder* (1) a examiné la matière mucilagineuse que l'on trouve quelquefois le matin sur le gazon et dont l'origine est inconnue ; tantôt on l'a envisagée comme une tremelle gonflée par la rosée, tantôt comme une matière lancée par une étoile filante, et du reste on a émis plusieurs opinions différentes sur sa nature. Les expériences du M. *Mulder* mettent cette question hors de doute, en prouvant qu'elle est un mucilage animal qui est gonflé par l'eau au plus haut degré, de sorte que le mucilage solide qu'elle contient n'en est qu'une très-petite partie. Il y a trouvé de la terre d'os, une trace de protéine, un peu de lactate sodique et du sel marin. L'analyse élémentaire a fourni :

Carbone. . . .	50,53	51,03
Hydrogène. . .	6,53	6,77
Nitrogène.. . .	9,27	9,58
Oxygène. . . .	33,67	32,62

Quant à l'origine de ce mucilage, M. *Mulder* croit qu'il est un mucilage de frai de grenouilles gonflé par l'eau.

Air dans les œufs. — Quelques chimistes ont prétendu que l'air contenu dans les œufs contient un peu plus d'oxygène que l'air atmosphérique.

M. *Wœhler* (2) a communiqué quelques expériences à cet égard et a montré qu'il n'en est rien ; résultat qui, du reste, semble être une con-

(1) Scheik. Onderzoek., 1e St., 34.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 121.

séquence toute naturelle de la diffusion des gaz à travers l'écale et la pellicule de l'œuf. Il a trouvé au contraire que l'air contenu dans l'œuf ne renferme, immédiatement après la ponte, que 18 p. 100 d'oxygène environ.

DÉGAGEMENT D'AIR PAR DES INFUSOIRES. — M. *Wœhler* (1) a décrit une matière mucilagineuse qui se forme pendant l'été dans l'eau salée concentrée des salines de Rodenbourg, dans la Hesse, et qui recouvre le fond des réservoirs d'une couche de $\frac{1}{2}$ pouce d'épaisseur. Elle est d'un jaune grisâtre et se remplit de grandes bulles d'air qui contiennent jusqu'à 51 p. 100 d'oxygène pour 49 p. 100 de nitrogène. Quand on la regarde au microscope, on la voit toute mouvante par des milliers d'infusoires, qui, d'après M. *Ehrenberg*, sont des frustilæ-salinæ et des bacillaires. Le mucilage même renferme du nitrogène. Ce fait vient s'ajouter à l'observation de M. *Morren* mentionnée dans un des Rapports précédents; et il semblerait, d'après cela, que le dégagement d'oxygène dans ces animaux est dû à l'action du soleil sur la chlorophylle qu'ils contiennent.

ANIMAUX QUI SUPPORTENT UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE. — M. *Spallanzani* avait observé, comme l'on sait, que quelques petits animaux, appartenant au genre entomozoa et qu'il appelle rotifères et tardigrades, se dessèchent complétement par un temps sec, et que la forme et tout signe de vie disparaissent pour reparaître de nouveau quand on les humecte avec de l'eau. M. *Doyer* (2) a confirmé l'observation de M. *Spallanzani*. L'animal, à l'état mou, meurt à une température de 50°; mais si on le dessèche complétement préalablement, il supporte ensuite une température de 120° sans perdre la propriété de revenir à la vie quand on l'humecte avec de l'eau. Même lorsqu'on chauffe à 140° un assemblage de ces animaux, plusieurs d'entre eux reprennent la vie quand on les met en contact avec l'eau. L'explication de ce phénomène est simplement que l'albumine contenue dans les liquides de ces animaux à l'état mou se coagule par la chaleur; et quand ils ont été parfaitement desséchés, on peut les exposer à une température très-élevée sans que l'albumine passe à l'état coagulé.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSE. GÉLATINE. — J'ai dit dans le Rapport précédent, p. 326, que M. *Scheerer* avait trouvé que les tissus gélatineux et la gélatine, qu'on en obtient par l'ébullition, possèdent la même composition, mais qu'il avait été conduit à une formule différente de celle de M. *Mulder*.

M. *v. Gondoever* (3) a fait quelques expériences dans le but de prouver l'exactitude de la formule de M. *Mulder*. M. *Scheerer* n'avait em-

(1) Pogg. Ann., LVII, 308.
(2) L'Institut, n° 451, p. 289.
(3) Scheik. Onderzoek., 3e St., p. 251.

ployé qu'une chaleur de 100° pour dessécher les tissus gélatineux; M. *Gondoever* a séché la gélatine à 100° et a continué la dessiccation jusqu'à ce que le poids en devînt constant ; de cette manière elle a perdu 14,444 p. 100 d'eau, mais, en continuant ensuite la dessiccation à 120° et dans l'air sec, elle a encore perdu 1,41 p. 100. Il a analysé la gélatine après cette opération et il a obtenu les mêmes quantités de carbone et d'hydrogène que M. *Mulder* avait obtenues par ses analyses (Rapp. 1839, p. 688, Éd. S.).

La gélatine renferme 50,05 p. 100 de carbone (C = 76,428) et 6,48 p. 100 d'hydrogène, d'après les analyses de M. *Mulder*. Les tissus gélatineux, d'après M. *Scheerer*, contiennent 50,997 p. 100 de carbone (C = 75,82) et 7,075 p. 100 d'hydrogène. La différence consiste en 1 p. 100 de carbone et ½ p. 100 d'hydrogène. Quand les analyses sont exécutées avec soin, l'on ne peut obtenir, pour l'hydrogène, qu'une erreur de une ou deux unités dans la seconde décimale. Or, si l'on calcule les analyses et la formule de M. *Mulder* (1) d'après le poids atomique du carbone corrigé, l'on arrive aux résultats suivants :

	Gélatine de corne de cerf.	Galatine de poisson.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	49,425	50,119	13	49,942
Hydrogène. . .	6,477	6,644	20	6,582
Nitrogène. . . .	18,550	18,515	4	18,104
Oxygène	25,750	24,907	5	25,570

qui évidemment ne s'accordent pas avec les nombres de M. *Scheerer;* mais ils ne s'accordent pas non plus avec la formule de M. *Mulder*. Comme on a toute raison de croire que les analyses de M. *Scheerer* sont du nombre de celles qui sont bien faites, elles prouvent, selon moi, que les tissus gélatineux et la gélatine n'ont pas la même composition, et que les tissus subissent une métamorphose pendant la formation de la gélatine.

M. *Mulder* (2) a fait connaître que M. *Cop* a fait des analyses par combustion de colle de poisson (c'est-à-dire de la membrane qui se convertit en gélatine de poisson par l'ébullition) lessivée à l'eau froide et séchée à 125°, et qu'il a obtenu (C = 75,12) 51,566 p. 100 de carbone et 6,71 p. 100 d'hydrogène. Ces résultats diffèrent également de la composition de la gélatine, et surtout le carbone, mais M. *Mulder* croit que cette différence est due aux vaisseaux qui se ramifient dans la membrane et qui ne se dissolvent pas par l'ebullition. On pourrait bien s'assurer de cette circonstance en déterminant la quantité de la partie insoluble; mais cette dernière, suivant M. *Scheerer*, ne contient au plus que (C = 75,12) 52,823 p. 100 de carbone · de sorte que, pour que la quan-

(1) Pogg. Ann., XL, 279.
(2) Scheik. Onderzoek., 1e St., p. 67.

tité de carbone de 49,994 devint 51,366, il faudrait supposer que la moitié de la membrane fût composée de vaisseaux; ce qui paraît très-peu probable, attendu que le résidu insoluble est très-peu considérable.

M. v. *Gondœver* a aussi examiné la gélatine qui a perdu la propriété de se prendre en gelée à la suite d'une ébullition très-prolongée. Il lui a trouvé la même composition, sauf qu'elle est combinée avec 1 at. d'eau, de sorte que la formule en est $C^{52} H^{82} N^{16} O^{21} = 4 (C^{13} H^{20} N^4 O^5) + \dot{H}$. Les analyses s'accordent bien avec le calcul. Il compare cette combinaison avec celle des combinaisons de gélatine et d'acide chloreux, préparée par M. *Mulder*, qui est la plus riche en gélatine; savoir : $4 C^{13} H^{20} N^4 O^5 + \dddot{Cl}$, et qui donne lieu à une gélatine qui ne se fige pas, quand on en sépare l'acide chloreux par un alcali.

M. *Marchand* (1) a essayé de prouver que la formule de la gélatine renferme, ainsi que celle de la protéine, 40 at. de carbone, et qu'elle est $C^{40} H^{62} N^{12} O^{15}$, c.-à-d. de la protéine + 2 N + 3 O; dès lors elle renfermerait en centièmes (C = 75,00) 50,52 p. c. de carbone, 6,52 d'hydrogène, 17,69 de nitrogène et 25,27 d'oxygène, composition qui s'accorde aussi avec les proportions de ces éléments dans le tannate de gélatine. On peut cependant objecter à cette opinion, 1° qu'elle suppose ½ p. c. de carbone de plus que toutes les analyses de gélatine en ont donné, et 2° qu'on ne peut guère admettre que la protéine donne naissance à la gélatine, en vertu d'une addition de nitrogène qui n'est pas accompagné d'hydrogène. On serait plutôt porté à croire que la protéine donne naissance à des combinaisons plus nitrogénées qu'elle, en séparant d'autres éléments qui formeraient de nouvelles combinaisons.

SUCRE DE GÉLATINE. — Dans le Rapport 1841, p. 276, j'ai mentionné les différentes opinions qui ont été émises sur la composition du sucre de gélatine par M. *Mulder* et M. *Boussingault*, même après la correction que ce dernier a apporté à ses analyses, et j'ai ajouté que celle de M. *Mulder* me semblait à la fois plus probable et plus simple. M. *Mulder* a soumis ce sujet à un nouvel examen (2), et il persiste à conserver ses formules d'après les analyses de la combinaison de sucre de gélatine et d'oxyde plombique qui ont été faites par M. *Buys-Ballot*, et qui s'accordent parfaitement avec elles; savoir :

(1) Journ. für pr. Chem., XXVII, 84.
(2) Scheik. Onderzoek., 1° St., p. 17.

Sucre de gélatine. . . . . $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{\bar{H}}$
Combinaisons de sucre de gélatine
avec des oxydes métalliques. . . $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{R}$
Acide formé de sucre de gélatine
et d'acide nitrique. . . . . $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \ddot{\bar{N}} + 4 \dot{\bar{H}}$
Sels de cet acide (leimzuckersalpetersaure salze). . . . . $= C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{R} \ddot{\bar{N}} + 2 \dot{\bar{H}}$

Ces sels présentent des degrés de saturation différents, de telle façon que 1 at. de l'acide peut se combiner avec 3 $\dot{R} + \dot{\bar{H}}$, ou avec 4 $\dot{R}$, et dans ce dernier cas le sel est anhydre.

L'acide est composé de 1 at. de sucre de gélatine hydraté et de 2 at. d'acide nitrique hydraté $= \dot{\bar{H}}^2 C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{\bar{H}} \ddot{\bar{N}}$. Dans la première espèce de sels, 1 at. de sucre de gélatine hydraté est combiné avec 2 at. de nitrate métallique anhydre ; par exemple : $\dot{\bar{H}}^2 C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{Pb} \ddot{\bar{N}}$; dans la troisième espèce, 1 at. de la combinaison anhydre de sucre de gélatine et d'oxyde métallique est combiné avec 2 at. de nitrate métallique également anhydre ; par exemple : $\dot{Pb}^2 C^8 H^{14} N^4 O^5 + 2 \dot{Pb} \ddot{\bar{N}}$; et la seconde espèce est formée de la combinaison de 1 at. du sel de la première espèce avec 2 at. du sel de la troisième espèce. Il est possible qu'il existe aussi des combinaisons intermédiaires.

GÉLATINE ET ACIDE CHROMIQUE.— M. *Persoz* (1) a trouvé que, lorsqu'on fait bouillir la gélatine avec de l'acide sulfurique, du bichromate potassique et de l'eau, elle donne lieu à du gaz acide carbonique pur, de l'acide cyanhydrique et du sulfate ammonique. S'il ne se forme pas d'autres produits, la gélatine, avec le concours de 18 at. d'oxygène de l'acide chromique, devrait se décomposer en 1 équivalent d'oxyde ammonique, 1 équivalent d'acide cyanhydrique, 11 at. d'acide carbonique et 5 at. d'eau. Il est probable toutefois qu'il se forme aussi de l'acide formique dans cette réaction.

PRÉPARATION DE LA GÉLATINE. — M. *Ruthay* (2) a indiqué la méthode suivante pour préparer la gélatine, sans le secours de l'ébullition, au moyen des raclures qui se font dans les tanneries. On plonge ces raclures dans de l'eau, et on les y laisse jusqu'à ce qu'elles commencent à sentir; puis on les lave bien, soit dans un sac qu'on place dans de l'eau

(1) Journ. für pr. Chem., XXVI, p. 53.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 236.

courante, soit en les pilant dans de l'eau qui se renouvelle sans cesse. On se procure ensuite une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, d'une force telle qu'elle ait une pesanteur spécifique de 1,035. Cela fait, on mélange 11,2 parties de la masse humide, mais un peu exprimée, avec 2 ½ p. de cet acide, et on les laisse en contact dans un vase couvert pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on décante l'acide, on lave la masse une couple de fois avec de l'eau, puis on la mélange de nouveau avec 2 ½ p. d'acide et l'on remue. Dans cette seconde opération, quand on rouvre le vase, l'odeur de l'acide sulfureux n'a point disparu; on retire la masse, on la lave bien, pour enlever tout l'acide, puis on l'introduit dans une cuve qu'on remplit aux ¾ avec de l'eau à 45°, et on laisse le tout couvert pendant vingt-quatre heures à un endroit chaud. Le liquide qu'on soutire de la cuve au bout de ces vingt-quatre heures se prend en gelée incolore par le refroidissement. On rajoute ensuite de la nouvelle eau sur le résidu; au bout de vingt-quatre heures, on obtient une nouvelle quantité de gélatine, et l'on continue cette opération tant que l'eau dissout quelque chose. Il paraît que cette gélatine peut être conservée dans des vases fermés aussi long-temps qu'on le désire.

CHONDRINE. — M. *Mulder* (1) a soumis la chondrine à de nouvelles analyses, et a obtenu pour la chondrine, privée de soufre, les résultats suivants (C = 75,15):

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	49,737	16	49,705
Hydrogène.	6,680	26	6,709
Nitrogène	14,570	4	14,642
Oxygène.	29,015	7	29,946

M. *Mulder* admet, par le calcul, un poids atomique deux fois plus élevé, qui n'est point conséquent avec la formule de la gélatine. Il est évident que le rapport des atomes ne doit pas présenter une trop grande différence quand les propriétés offrent une si grande analogie.

Les tissus cartilagineux contiennent du soufre, mais la quantité en est si petite qu'elle ne forme que 0,38 p. c.; M. *Mulder* admet que cette quantité équivaut à 1 at. de soufre sur 20 at. de chondrine, d'après la formule citée plus haut, qui, dans cette hypothèse, en exigerait 0,41 p. c. On ne peut cependant guère admettre que le tout soit combiné avec le soufre; la chondrine renferme probablement une combinaison sulfurée analogue à celle qu'on suppose exister dans les cheveux, relativement à la protéine, et dont un atome est combiné avec plusieurs atomes de chondrine non sulfurée.

(1) Scheik. Onderzoek., 1° St., p.

M. *Schrœder* (1) a montré plus tard que lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de chondrine dans l'eau, on obtient un précipité blanc qui devient dur et vert d'eau par la dessiccation à l'air, et qui est composé, d'après son analyse, de $C^{32} H^{52} N^{8} O^{14} + Cl$; suivant la formule précédente, il serait formé de 2 at. de chondrine et de 1 équivalent de chlore. L'analyse s'accorde bien avec les résultats du calcul. Le chlore peut en être séparé par un alcali et laisse la chondrine inaltérée. Si cette différence qui existe entre la chondrine et la gélatine qui, sous l'influence du chlore, donne naissance à de l'acide chloreux et se combine avec ce dernier, peut faire admettre un poids atomique double pour la chondrine, il faudrait probablement aussi doubler le poids atomique de la gélatine et la représenter par $C^{26} H^{40} N^{8} O^{10}$. Cependant, pour décider cette question avec plus de certitude, il faut attendre qu'on connaisse un plus grand nombre de combinaisons.

M. *Schrœder* a trouvé que la chondrine ne perd pas à 100° toute l'eau qu'elle contient, et que, si, après avoir été complétement séchée à 100°, on la chauffe à 120°, elle en perd encore 2 ½ p. c. Il a essayé d'attribuer à cette circonstance la différence qu'il a obtenue dans la détermination de l'hydrogène, relativement à l'analyse de M. *Scheerer* (Rapp. 1841, p. 276) qui a fourni entre 6,96 et 7,15 p. c. d'hydrogène. Mais cela n'est guère possible, car, dans ce cas, l'analyse de M. *Scheerer* aurait donné un excès de 2 ½ p. c. d'oxygène. Cependant M. *Schrœder* a obtenu dans une analyse de chondrine 6,61 p. c. d'hydrogène; M. *J. Vogel* en avait trouvé 6,53.

M. *Marchand* (2) prétend qu'on peut représenter la composition de la chondrine par la formule $C^{40} H^{62} N^{10} O^{17}$, qui est celle de 1 at. de protéine, plus 5 at. d'oxygène. La composition centésimale qui correspond à cette formule est :

	Atomes.	Calculé.
Carbone.	40	50,272
Hydrogène.	62	6,475
Nitrogène.	10	14,810
Oxygène.	17	28,443

Elle s'accorde mieux avec l'analyse que celle qui résulte de la réforme du poids atomique de la gélatine, mais elle exige cependant plus de nitrogène et moins d'hydrogène que l'analyse n'en donne.

Dialurate potassique. — M. *Liebig* (3) a observé que, lorsqu'on mélange une dissolution d'alloxane avec une dissolution de cyanure

(1) Scheik. Onderzoek., 3e St., p. 269.
(2) Journ. für pr. Chem., XXVII.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 291.

potassique, il se forme, au bout de quelques secondes, un précipité cristallin, pesant, presque insoluble dans l'eau, et qui est du dialurate potassique. Il n'a fait aucune mention des propriétés de ce sel ni de la manière dont on reconnait cet acide; or, ces détails auraient présenté d'autant plus d'intérêt, que, jusqu'ici, on suppose que l'acide dialurique est contenu dans le précipité qu'on obtient en versant du carbonate ammonique dans une dissolution d'alloxantine traitée préalablement par l'hydrogène sulfuré, mais dont on n'a jamais pu retirer l'acide que les calculs théoriques y font supposer.

FIN.

